

263

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Kaija Korhonen, Teemu Näykki,
Olli Järvinen, Pasi Salonen ja Miia Aalto

Laboratorioiden välinen vertailukoe 3/2002

a-klorofylli, silikaatti (SiO_2), orgaaninen hiili (TOC) ja saliniteetti

263

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Kaija Korhonen, Teemu Näykki,
Olli Järvinen, Pasi Salonen ja Miia Aalto

Laboratorioiden välinen vertailukoe 3/2002

a-klorofylli, silikaatti (SiO_2), orgaaninen hiili (TOC) ja saliniteetti

Vertailukokeen järjestäjä:
Suomen ympäristökeskus, laboratorio
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
Puh. 09 403 000, telekopio 09 4030 0890

ISBN 952-11-1251-4
ISSN 1455-0792

Painopaikka: Edita Prima Oy
Helsinki 2002

1	JOHDANTO	5
2	TOTEUTUS	5
2.1	Vertailukokeen vastuuhenkilöt	5
2.2	Osallistujat	5
2.3	Näytteet	5
2.3.1	Näytteiden valmistus ja toimitus	5
2.3.2	Näyteastioiden ja näytteiden testaaminen	6
2.3.2.1	Näyteastioiden puhtauden tarkistus	6
2.3.2.2	Näytteiden homogeenisuus	6
2.3.2.3	Näytteiden säilyvyys	6
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	7
2.5	Eri analyysimenetelmät ja niillä saatujen tulosten vertailu	7
2.6	Tulosten käsittely	7
2.6.1	Harha-arvotestit	7
2.6.2	Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus	8
2.6.3	Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo	8
2.6.4	z-arvo	8
2.7	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	9
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	9
3.1	Tulokset	9
3.2	Rinnakkaismääritysten tulosten tarkastelu	9
3.3	Laboratorioiden pätevyyden arviointi	10
4	YHTEENVETO	11
5	SUMMARY	12
6	SAMMANFATTNING	13
	KIRJALLISUUS	14

LIITTEET

Liite 1	Vertailukokeeseen 3/2002 osallistuneet laboratoriot	15
Liite 2	Näytteiden valmistus	16
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	17
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	19
Liite 5	Laboratorioilta saatu palaute	21
liite 6	Laboratorioiden ilmoittamat tulokset	22
Liite 7.1	Analysimenetelmät	24
Liite 7.2	Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	25
Liite 7.3	Menetelmien mukaan ryhmitelty tulokset	26
Liite 8	Vertailuarvojen mittausepävarmuudet	29
Liite 9	Laboratorioiden tulokset ja mittausepävarmuudet	30
Liite 10	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	35
Liite 11	Laboratoriokohtaiset tulokset	37
Liite 12	Yhteenvedo laboratorioiden tuloksista, z-arvot	42

KUVAILULEHTI	43
DOCUMENTATION PAGE	44

1 Johdanto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti vertailukokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille toukokuussa 2002. Määritettävänä yhdisteinä olivat a-klorofylli, silikaatti (SiO_2), orgaaninen hiili (TOC) ja saliniteetti.

Vertailukokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua vertailukokeeseen.

Vertailukokeiden järjestämisessä on noudatettu ISO/IEC Guide 43-1 mukaisia suosituksia (1), ILACin vertailukokeiden järjestäjille antamia ohjeita (2) sekä ISON standardiluonnosta vertailukoetulosten tilastollista käsittelyä varten (3).

2 Toteutus

2.1 Vertailukokeen vastuuhenkilöt

Vertailukokeen järjestämisen vastuuhenkilöt olivat:

Irma Mäkinen	koordinaattori
Sami Huhtala	tekninen koordinaattori
Olli Järvinen	analytiikan asiantuntija: TOC, saliniteetti
Kaija Korhonen	analytiikan asiantuntija: a-klorofylli
Teemu Näykki	analytiikan asiantuntija: silikaatti

2.2 Osallistujat

Vertailukokeeseen osallistui yhteensä 34 laboratoriota, joista 79 % analysoi velvoite tarkkailuohjelmien tai muita ympäristöviranomaisen näytteitä. Laboratorioista 38 % käytti akkreditoituja analyysimenetelmiä. Vertailukokeeseen osallistuneet laboratoriot on esitetty liitteessä 1.

2.3 Näytteet

2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Laboratorioille toimitettiin yksi synteettinen näyte lukuun ottamatta a-klorofyllin ja saliniteetin määrittämistä. Synteettiset näytteet valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettävää yhdistettä ionivapaaseen veteen. a-klorofyllin määrittämistä varten toimitettiin synteettisen näytteen sijasta pakastettu suodatin, johon oli suodatettu rannikkoveden a-klorofylli huhtikuun 2002 lopussa. Näyte (C1) sisälsi pääasiassa piilevää ja panssarisiimalevää. Saliniteetin näyte S1 oli SYKEN pitkäaikainen kontrollinäyte (merivesi).

Lisäksi toimitettiin kaksi luonnonvesinäytettä. Kyseiset näytteet olivat järvi- tai rannikkovesiä. TOC- ja saliniteettimäärityksiä varten näytteistä T2 ja S2 rannikkovettä laimennettiin jonkin verran. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2.

Näytteet lähetettiin laboratorioille 21.5.2002 erikoispikana postitse tai muulla erikseen sovitulla tavalla. Niiden näytepakettien, joissa oli a-klorofyllinäytteet, piti olla perillä toimituspäivänä. Laboratorioista 34 % ei kuitenkaan saanut näytteitä sovitussa ajassa vaan vasta seuraavana päivänä lähinnä postin kuljetusongelmista johtuen.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

a-klorofylli	22.5.2002
TOC, saliniteetti	22.5 – 30.5.2002
SiO ₂	1. kerta: 22.5 – 24.5.2002, 2. kerta: 5 – 7.6.2002.

SiO₂ –näytteet pyydettiin analysoimaan kahtena eri kertana, koska haluttiin seurata näytteiden säilyvyyttä. Lisäksi SYKE seurasi erikseen näytteiden säilymistä kylmässä ja huoneen lämpötilassa.

Tulokset pyydettiin palauttamaan 10.6.2002 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 25 (2002).

2.3.2 Näyteastioiden ja näytteiden testaaminen

2.3.2.1 Näyteastioiden puhtauden tarkistus

Näyteastioihin lisättiin ionivapaata vettä, jota seisotettiin kolme vuorokautta. Puhtaus tarkistettiin määrittämällä sähkönjohtavuus tai TOC. Astiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

2.3.2.2 Näytteiden homogeenisuus

Homogeenisuustestaus tehtiin kaikkien määritysten avulla. Näytteissä ei ollut todettavissa epähomogeenisuutta (liite 3).

2.3.2.3 Näytteiden säilyvyys

Näytteiden pitoisuudet määritettiin ennen niiden toimittamista sekä analysointi ajankohtana (liite 4). a-klorofylli saattaa helposti hajota lämpötilan muutoksen ja valon vaikutuksesta. Vaikka useissa tapauksissa näytteiden toimitus kesti kauemmin kuin mitä esim. postin kanssa oli sovittu, kuljetuksen viivästyminen ja lämpötilan nousu eivät olleet selvästi vaikuttaneet tuloksiin.

Näytteiden säilyvyyttä selvitettiin myös silikaattinäytteiden osalta määrittämällä silikaattipitoisuudet kaksi kertaa itse vertailukokeessa. Lisäksi SYKE seurasi silikaattinäytteiden säilyvyyttä kolmessa lämpötilassa (huonelämpötila, 6°C ja 2°-3°C) 8.8.2002 asti. Eri standardimenetelmissä tai kansainvälisissä ohjeissa on annettuja toisistaan poikkeavia ohjeita näytteiden säilytystä varten. Lisäksi silikaatti saattaa polymerisoida lämpötilassa, joka on pienempi kuin 4°C (4, 5).

SYKEssä tehtyjen silikaattinäytteiden testauksen perusteella eri lämpötiloissa säilytettyjen näytteiden tuloksia ei ollut selviä eroja. Myöskään säilytysajalla (n. 2,5 kk) ei havaittu olevan selvää vaikutusta silikaatin pitoisuuksiin. Tosin tulosten hajonta kasvoi jonkin verran säilytyksen loppuvaiheessa.

ISO standardin 16264 mukaan SiO_2 -näytteitä voidaan säilyttää lämpötilassa $4^\circ\text{--}25^\circ\text{C}$, mutta enintään 24 tuntia (4).

Vertailukokeessa osallistujien tekemän kahden eri analysointikerran tulosten välillä ei ollut merkitsevää eroa, vaikkakin myöhemmin määritettyjen näytteiden pitoisuudet (SiO_2 -2) olivat jonkin verran pienempiä kuin ensimmäisen analysointikerran tulokset (SiO_2 -1).

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioiden toimittamat palautteet on luetteloitu liitteessä 5. Palautteet liittyivät pääasiassa näytteiden perillemenoon ja laboratorioiden tuloksiin.

2.5 Eri analyysimenetelmät ja niillä saatujen tulosten vertailu

Vertailukokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 7.1 ja menetelmävertailu liitteissä 7.2-7.3.

a-klorofylli

Kaikki osallistuneet laboratoriot käyttivät määrittämiseen etanoliuuttoa (SFS 5772 tai vastaava menetelmä).

Silikaatti

Silikaatin määrittämiseen käytettiin yleisesti silikamolybdaattivärjäystä, joko automaattisena mittauksena tai manuaalisena menetelmänä. Kaksi laboratoriota määrittä silikaatin ICP/AES-laitteella (lab 15 ja 24). Eri menetelmillä saaduissa tuloksissa ei esiintynyt merkitseviä eroja (liite 7.2).

TOC

TOC-määrittämiseen käytti suurin osa laboratorioista laitetta, jossa polttolämpötila oli $600^\circ\text{--}800^\circ\text{C}$. Muita laitteita käyttäneitä laboratorioita oli vähän, 2–3 laboratoriota. Muilla laitteilla saadut tulokset olivat jonkin verran suurempia kuin eniten käytetyllä laitteella saadut tulokset.

Saliniteetti

Saliniteetti määritettiin salinometrillä, sähkönjohtavuuden avulla tai kloridititrauksena. Eri menetelmillä saatujen tulosten vertailua ei voitu tehdä tulosten vähyyden vuoksi. Tulosten avulla on kuitenkin todettavissa, että kloridititrauksella saatiin suurempia tuloksia kuin muilla menetelmillä.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus tarkistettiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Laboratorioiden ilmoittamista tuloksista (liite 6) tarkasteltiin ensin rinnakkaistulosten hajontaa Cochranin harha-arvotestin avulla. Tulokset, joissa rinnakkaismääritysten välillä oli poikkeavan suuri hajonta, poistettiin tulosaineistosta. Tämän jälkeen tulosaineistosta poistettiin merkitsevästi poikkeavat tulokset Grubbs-2-testillä tai Hampel-testillä. Kaksi a-klorofyllitulosta poistettiin manuaalisesti (C1: lab 2, C2: lab 29). Harha-arvojen testaaminen tehtiin 95 % merkitsevyystasolla. Harha-arvo- testit esitetään yksityiskohtaisemmin liitteessä 10.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään myös osallistujille jaetussa vertailukokeiden osallistumisohjeessa (SYKE/Vertailukokeiden järjestäminen, menettelyohje V2, versio 6).

2.6.2 Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus

Vertailuarvoksi (*the assigned value*) asetettiin synteettisille näytteille T1 (TOC) ja P1 (SiO_2 -1) teoreettinen (laskennallinen) pitoisuus. Samalle SiO_2 -näytteelle käytettiin toisella analysointikerralla (SiO_2) vertailuarvona tulosaaineiston mediaania. Luonnonvesinäytteille vertailuarvona käytettiin tulosaaineiston mediaania.

Vertailuarvojen mittausepävarmuus arvioitiin tulosaaineiston Robust-keskihajonnan avulla. Vertailuarvojen mittausepävarmuudet on esitetty liitteessä 8.

Mittausepävarmuus oli yleensä 1 - 8 % (95 % merkitsevyystaso). Mittausepävarmuus oli suurin a-klorofyllin näytteille C1 ja C2, TOC-näytteille T2 ja T3 sekä SiO_2 -näytteelle P2. Arvioitu mittausepävarmuus oli yleensä huomattavasti pienempi kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo, joka oli 4 - 20 %.

2.6.3 Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo

Kokonaiskeskihajonnalle asetettuja tavoitearvoja arvioitaessa huomioitiin näytteiden pitoisuus, homogeenisuus, säilyvyys, vertailuarvojen (*the assigned values*) mittausepävarmuudet sekä laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet (95 % merkitsevyystaso). Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo oli 3,6 – 20 % (95 % merkitsevyystaso). Asetettu tavoitehajonta oli pienin saliniteetin määrittämisessä, 0,20 ‰ (3,6 – 5,6 %).

2.6.4 z -arvo

Tulosten arvioimiseksi laskettiin kunkin laboratorion tuloksille z-arvo (*z score*), jonka laskeminen on esitetty liitteessä 10.

z-arvon perusteella laboratorion tuloksia voidaan pitää:

- hyväksyttävänä, kun $|z| < 2$
- arveluttavana, kun $2 \leq |z| \leq 3$
- hylättävänä, kun $|z| > 3$

Määrittys- ja näytekohteisesti z-arvot on esitetty numeerisina lukuarvoina laboratoriokohtaisissa tulostaulukoissa liitteessä 11.

Vertailukokeen yhteenveto on esitetty taulukossa 1. Liitteessä 12 on esitetty yhteenveto laboratorioiden tulosten z-arvoista.

Järjestävän laboratorion (SYKE) tunnus vertailukokeiden tuloksissa on 18.

2.7 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan ilmoitti 71 % osallistuneista laboratorioista. Kaikissa määrittelyissä esiintyi laboratorioiden menestymiseen tai menetelmän uusittavuuteen nähden liian suuria mittausepävarmuuksia. a-klorofyllin määrittelyssä mittausepävarmuutta $> 20\%$, saliniteetin ja silikaatin määrittelyssä $> 10\%$ sekä TOC-määrittelyssä luonnonvesistä $> 20\%$ voidaan pitää suurehkona mittausepävarmuutena. Toisaalta esiintyi hyvinkin pieniä mittausepävarmuuksia, esim. a-klorofyllin määrittelyssä $< 5\%$. Myös osa laboratorioista oli ilmoittanut saman mittausepävarmuuden kaikille saman määrittelyn näytteille, vaikka pitoisuuksissa oli suuriakin eroja, esim. a-klorofyllin näytteiden C2 ja C3 sekä silikaatin P2 ja P3 pitoisuudet olivat eri suuruusluokkaa. Tämä näkyy myös ko. näytteiden tulosten keskihajonnoissa.

Mittausepävarmuutta arvioitaessa tulisi huomioida pitoisuusalue sekä näytematriisi. Mittausepävarmuuteen käytännön rutiininäytteiden analysoinnissa vaikuttaa näytteiden mahdollinen epähomogeenisuus. Tässä vertailukokeessa näytteet olivat homogeenisia.

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulokset

Harha-arvotesteillä tulosaaineistosta (analyytti/näyte -aineisto) poistettiin eniten a-klorofyllin määrittelyssä, yhteensä yhdeksän tulosta ja neljä tulosta näytteestä C3. Tulokset olivat liian pieniä, vaikka ko. laboratoriot olivat saaneet näytteensä sovitussa ajassa. Liian pieniä tuloksia näytteen C3 määrittelyssä on saattanut aiheuttaa suodatukseen otettu liian suuri näytemäärä a-klorofyllipitoisuuteen ($54 \mu\text{g/l}$) nähden. Näytteen C1 tuloksissa tulosten keskihajonta oli suurin, 14% , vaikka näyte toimitettiin valmiiksi suodatettuna. Tulosten hajontaan on voinut vaikuttaa näytteen sisältämät levätyypit (pii- ja panssarisiimalevä). Uuton tehokkuudella lieene ollut merkitystä määrittelyssä. Näyte C2 oli a-klorofyllipitoisuudeltaan pienin, mikä saattoi vaikuttaa tulosten keskihajontaan (13%).

Tuloksia hylättiin myös TOC-määrittelyssä. Poikkeavia tuloksia oli kaksi synteettisen näytteen T1 määrittelyssä, mikä viittaa virheeseen kalibroinnissa.

Harha-arvojen poistamisen jälkeen tulosten keskihajonta oli pienempi kuin 10% a-klorofyllin näytteitä C1 ja C2 lukuun ottamatta.

3.2 Rinnakkaismääritysten tulosten tarkastelu

Silikaatin ja TOC:n määrittelyissä pyydettiin osallistujia toimittamaan rinnakkaismääritysten tulokset. Laboratorioiden välinen hajonta (s_b) oli yleensä 3 - 10 kertaa suurempi kuin toistettavuus yksittäisessä laboratoriossa (*repeatability*) eli laboratorion sisäinen hajonta (s_w). Uusittavuudet (*reproducibility*, s_r) olivat suurimmat ($9-11\%$) pitoisuudeltaan pienimpien näytteiden (silikaatinäytteen P2 sekä TOC-näytteet T2 ja T3) määrittelyissä.

Taulukko 1. Yhteenveto vertailukokeen 3/2002 tuloksista
 Table 1. Summary on the interlaboratory comparison 3/2002

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	SD	SD%	2*Targ SD%	Num of labs	Accepted. z-val%
a-chlorophyll	C1	µg/l	21,35	21,39	21,35	3,075	14,4	20	28	79
	C2	µg/l	5,605	5,518	5,605	0,6945	12,6	20	27	85
	C3	µg/l	53,5	52,73	53,5	2,922	5,54	15	29	86
Salinity	S1	o/oo	5,602	5,613	5,602	0,09662	1,72	3,6	8	100
	S2	o/oo	3,765	3,759	3,765	0,08521	2,27	5,3	8	100
	S3	o/oo	5,127	5,134	5,127	0,07448	1,45	3,9	8	100
SiO ₂ -1	P1	mg/l	10,7	10,45	10,57	0,4241	4,06	10	12	92
	P2	mg/l	0,737	0,7563	0,737	0,07018	9,28	15	9	89
	P3	mg/l	5,73	5,715	5,73	0,1689	2,96	10	12	100
SiO ₂ -2	P1	mg/l	10,45	10,38	10,45	0,4202	4,05	10	12	100
	P2	mg/l	0,72	0,7325	0,72	0,05016	6,85	15	9	89
	P3	mg/l	5,665	5,679	5,665	0,1983	3,49	10	12	100
TOC	T1	mg/l	8,33	8,343	8,285	0,6432	7,71	10	11	73
	T2	mg/l	3,495	3,608	3,495	0,3487	9,66	20	9	89
	T3	mg/l	4,695	4,715	4,695	0,5074	10,8	20	11	91

Ass. val.	vertailuarvo (<i>the assigned value</i>)
Mean	keskiarvo (<i>the mean value</i>)
Md:	mediaani (<i>the median value</i>)
SD:	keskihajonta (<i>the standard deviation</i>)
SD %:	keskihajonta prosentteina (<i>the standard deviation as percent</i>)
2*Targ. SD%	hyväksymisraja: suurin sallittu poikkeama = kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (95 % merkitsevyystaso) (<i>Acceptance level : the highest accepted deviation = the target total standard deviation</i>) (95 % confidence level)
Num of Labs	ko. määrittelyn tehneiden laboratorioden lukumäärä (<i>number of participants</i>)
Accepted z-val%	hyväksytyt z arvot = niiden tulosten osuus (%), joissa $ z < 2$ (<i>Accepted z values: the results (%), where $z < 2$.</i>)

Taulukko 2. Rinnakkaismäärittysten tulokset (ANOVA-tulostus)
 Table 2. Results of duplicate determinations (ANOVA-statistics)

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2*Targ SD %	Num of labs	Accepted. z-val %
SiO ₂ -1	P1	mg/l	10,7	10,45	10,57	0,1221	0,4153	0,4329	1,2	4	4,1	10	12	92
	P2	mg/l	0,737	0,7563	0,737	0,01571	0,0705	0,07223	2,1	9,3	9,6	15	9	89
	P3	mg/l	5,73	5,715	5,73	0,04364	0,1668	0,1724	0,76	2,9	3	10	12	100
SiO ₂ -2	P1	mg/l	10,45	10,38	10,45	0,07266	0,4232	0,4294	0,7	4,1	4,1	10	12	100
	P2	mg/l	0,72	0,7325	0,72	0,01251	0,05028	0,05182	1,7	6,9	7,1	15	9	89
	P3	mg/l	5,665	5,679	5,665	0,04587	0,1973	0,2026	0,81	3,5	3,6	10	12	100
TOC	T1	mg/l	8,33	8,343	8,285	0,1074	0,6516	0,6604	1,3	7,8	7,9	10	11	73
	T2	mg/l	3,495	3,608	3,495	0,0337	0,3578	0,3593	0,93	9,9	10	20	9	89
	T3	mg/l	4,695	4,715	4,695	0,1313	0,5023	0,5191	2,8	11	11	20	11	91

Ass. val. - assigned value, Md - median, sw - repeatability standard error, sb - standard error between laboratories, st - reproducibility standard error

3.3 Laboratorioiden pätevyyden arviointi

Vertailukokeeseen 3/2002 osallistui yhteensä 34 laboratoriota. Tulospäätelmistä hyväksyttiin 89 %, kun vertailuarvosta (*the assigned value*) sallittiin 3,6-20 % poikkeama (liite 12). Kaikki tulokset hyväksyttiin saliniteetin määrittämisessä. Vähiten tuloksia hyväksyttiin a-klorofyllin (79-86 %) ja TOC:n (73-91 %) määrittämisessä. TOC:n synteettisen näytteen T1 määrittämisessä keskihajonnan tavoitearvo asetettiin 10 % kalibroinnin tarkistamista varten. Tämän jälkeen tuloksista hyväksyttiin 73 %.

Laboratorioista 38 % käytti akkreditoituja analyysimenetelmiä. Näiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttiin 96 %, kun kokonaan akkreditoimattomia menetelmiä käyttäneiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttiin 84 %. Eroa akkreditoituja ja ei-akkreditoituja menetelmiä käyttäneiden laboratorioiden välillä voidaan pitää selvänä.

Erot eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten välillä olivat vähäisiä, vaikka ne joissakin tapauksissa olivat tilastollisesti merkitseviä. Raportoiduissa menetelmien mittausepävarmuuksissa esiintyy eroja.

Kokonaisuudessaan vertailukokeen tuloksia voidaan pitää hyvinä. Eniten tarkistamista osassa laboratorioita vaatii a-klorofyllin ja TOC:n määrittäminen sekä mittausepävarmuuden arviointi.

4 Yhteenveto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti toukokuussa 2002 vertailukokeen a-klorofyllin, silikaatin, saliniteetin ja orgaanisen hiilen määrittämiseksi luonnonvesistä. Vertailukokeeseen osallistui yhteensä 34 laboratoriota.

Tulosten arvioimiseksi laskettiin z-arvo ja sitä varten asetettiin kokonaiskeskihajonnan tavoite arvot (10-20%, saliniteetin määrittämisessä 0,02 ‰, 95 % merkitsevyystaso). Vertailuarvona (*the assigned value*) käytettiin synteettisille näytteille laskennallista arvoa tai mediaania.

Näytteistä testattiin homogeenisuus ja niiden säilyvyyttä seurattiin. Näytteet olivat homogeenisia ja niissä ei tapahtunut huomattavia muutoksia toimituksen ja analysoinnin välisenä aikana. Erikoisesti seurattiin silikaatinäytteiden säilyvyyttä, joiden säilytyslämpötilasta on annettu kansainvälisissä ohjeissa poikkeavia suosituksia. Näytteissä ei todettu selviä muutoksia eri säilytyslämpötiloissa (2-3 °C, 6 °C ja huonelämpötila). Eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten keskiarvojen erot olivat vähäisiä, vaikka ne olivat joissakin tapauksissa merkitseviä.

Tulosten keskihajonta oli yleensä pienempi kuin 10 %. Tulosten keskihajonta oli suurin a-klorofyllin ja TOC:n määrittämisessä.

Tuloksista hyväksyttiin 89 %, kun vertailuarvosta sallittiin 10-20 % poikkeama sekä saliniteetin määrittämisessä poikkeama 0,02 ‰.

Laboratorioista 38 % käytti akkreditoituja menetelmiä. Menetelmiään akkreditoineiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttiin 96 %, kun kokonaan akkreditoimattomia menetelmiä käyttäneiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttiin 84 %.

5 Summary

The Finnish Environment Institute carried out the interlaboratory comparison for analyses of a-chlorophyll, silicate (SiO_2), salinity and total organic carbon (TOC) in May 2002. One artificial sample and two natural water samples were distributed. In total 34 laboratories participated in the comparison.

Homogeneity and stability of the samples was evaluated. The samples were homogenous and stable (Appendix 3 and 4). In particular, stability of the silicate samples was studied, because according to the HELCOM/Combine Manual the samples are asked to keep at temperature 4°C. Otherwise the ISO standard 16264 recommended temperatures between 4°C and 25°C. The samples were tested during over two months period at SYKE. The significant differences in silicate content were not obtained, when the samples were kept in room temperature, at the temperature 2–3°C or 6°C. According to the ISO standard 16264 the samples can be stored at temperatures between 4°C to 25°C. A maximum preservation time of 24 h is recommended.

The results of each laboratory are presented in Appendix 11 and the summary of the results is presented in Table 1.

The mean value, the median value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Cochran test, Grubbs tests or Hampel test. Either the calculated concentration or the median value was chosen to be the assigned value. Evaluation of the performance of the participants was done by using z-scores (Appendices 11 and 12).

The analytical methods are presented in Appendix 7.1. The differences of the results obtained by different analytical methods were rather small (Appendices 7.2 and 7.3).

The variation of the results was higher than 10 % in analysis of a-chlorophyll and TOC. The filtered sample C1 contained diatoms and dinoflagellates, which probably have caused problems in extraction efficiency. In analysis of the sample C3 (a-chl 54 µg/l) many participants obtained fairly low values probably due to too large sample volume used in filtration. Otherwise the variation of the results was smaller than 10 %.

In this comparison test 89 % of the data was regarded to be acceptable, when the deviation of 10-20 % or 0,02 ‰ (salinity) from the assigned value was accepted. 38 % of the participating laboratories used accredited methods. 96 % of their results were accepted. Only 84 % of the results was accepted in the cases, when the laboratories used non-accredited methods.

6 Sammanfattning

Under maj 2002 genomfördes en provningsjämförelse som omfattade a-klorofyll, salinitet, silikat och totalt organiskt kol (TOC). Totalt deltog 34 laboratorier. Proverna var syntetiska eller framställda av naturvatten.

Homogenitet och stabilitet av proven hade undersökts. Proven var homogena och stabila. Särskilt stabiliteten av proven för bestämning av silikat har undersökts. De internationella metoderna ger olika temperaturer för förvaring av proven. Efter våra undersökningar fanns det inga signifikanta skillnader i mängden av silikat, om proverna har förvarats i rumstemperatur, i temperatur av 2-3°C eller 6°C. Efter standarden ISO 16264 kan proven förvaras i temperatur 4–25°C, men inte längre än 24 timmar.

Resultaten av varje deltagare ges i Bilaga 11 och 12 och sammanfattningen av resultaten ges i Tabell 1.

Före de statistiska beräkningar har resultat med grova fel uteslutits (*outlier-tests*). Den teoretiska koncentrationen eller medianvärdet har använts som referensvärde. Resultaten av varje deltagare har utvärderats med hjälp av z-score (Bilaga 11 och 12).

De analytiska metoderna ges i Bilaga 7.1. Skillnader mellan resultaten bestämda med olika metoder var små (Bilaga 7.2 och 7.3).

Variationen av resultaten var över 10 % vid bestämning av a-klorofyll och TOC. Det filtrerade provet C1 innehöll kiselalger och dinoflagellater, vilket hade kanske minskat effektiviteten av extraktionen. Vid bestämning av provet C3 några deltagare har kanske filtrerat för stort provvolym. Å andra sidan var variationen av resultaten mindre än 10 %.

Vid denna provningsjämförelse godkändes 89 % av resultaten, när gränsen för godkännande av resultaten ställdes till 10-20 % (salinitet: 0,02 ‰). 38 % av deltagarna använde ackrediterade analysmetoder. Av deras resultat godkändes 96 %. Endast 84 % av resultaten godkändes, om deltagarna använde icke-ackrediterade analysmetoder.

KIRJALLISUUS

1. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996, ISO/IEC Guide 43-1.
2. ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000, ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
3. ISO/DIS 13528, 2002. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
4. Technical notes on the determination of nutrients. [http://www.helcom.fi/Combine Manual 2/partB/AnnexB-9](http://www.helcom.fi/Combine%20Manual%20partB/AnnexB-9).
5. ISO 16264, 2002. Water quality – Determination of soluble silicates by flow analysis (FIA and CFA) and photometric detection.

LIITE 1. VERTAILUKOKEESEEN 3/2002 OSALLISTUNEET LABORATORIOT*Appendix 1. Participants in the interlaboratory comparison 3/2002*

Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy
Helsingin kaupungin ympäristölaboratorio
Joensuun yliopisto, KTL, ekologian osasto
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry
Lahden Tutkimuslaboratorio
Lapin Vesitutkimus Oy
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy
Länsi-Uudenmaan Vesi ja Ympäristö ry
Pohjanmaan Tutkimuspalvelu Oy
PSV-Maa ja Vesi Oy
Savo-Karjalan vesiensuojeluyhdistys ry
Savolab Oy, Mikkeli
Saimaan vesiensuojeluyhdistys ry
Suunnittelukeskus Oy, ympäristölaboratorio
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio
Vesihydro Oy

Keski-Suomen ympäristökeskus
Lapin ympäristökeskus
Länsi-Suomen ympäristökeskus, Vaasa
Pirkanmaan ympäristökeskus
Pohjois-Karjalan ympäristökeskus
Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus
Pohjois-Savon ympäristökeskus

Kemira-Chemicals Oy, Oulun tutkimuskeskus
Outokumpu Zinc Oy, Vesilaboratorio, Kokkola
UPM-Kymmene Oyj, Painopaperit, Tutkimuskeskus, Kaukas, Lappeenranta

Kuopion kaupungin ympäristöterveyslaboratorio
Tampereen Vesi, Viemärlaitoksen laboratorio
Ääneseudun terveydensuojelulaboratorio

METLA, Keskuslaboratorio, Vantaa
METLA, Rovaniemi
Suomen ympäristökeskus, laboratorio
Tallin Technical University, Institute of Environmental Engineering
Ålands Miljölaboratorium, Sund

LIITE 2. NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Appendix 2. Preparation of the samples

Näyte/ Vertailuarvo Sample/ The assigned value	Näytematriisi Type of sample	Pohja- pitoisuus Original conc.	Laimennus Dilution Orig :Pure H ₂ O	Reagenssi / pitoisuus Added re- agents / conc.	Lisäys Addition (ml) / Vtot (l)	Kestävöinti Presevation (ml/l)
S1/saliniteetti (5,60 o/oo)	Rannikkovesi (Helsingin edus- ta, SYKEN pitkä- aikainen kontrol- linäyte)	5,602	--		--	--
S2/saliniteetti (3,76 o/oo)	Rannikkovesi (Helsingin edus- ta)	5,020	3:1		--	--
S3/saliniteetti (5,13 o/oo)	Merivesi (Por- voon selkä)	--	--		--	--
P1/SiO ₂ (10,7 mg/l) (10,4 mg/l) ¹⁾	Synteettinen	--	--	SiO ₃ (2140 mg/l) Merck Ti- trisol no.9947/11	PL 100 mg/l: 100 ml/20 l	--
P2/SiO ₂ (0,737 mg/l) (0,720 mg/l) ¹⁾	Rannikkovesi (Helsingin edus- ta)	--	--		--	--
P3/SiO ₂ (5,72 mg/l) (5,66 mg/l) ¹⁾	Järvivesi (Vihtijärvi)	--	--		--	--
C1/a-chl (21,4 µg/l)	Rannikkovesi (Helsingin edus- ta), suodatettu ja filterit pakastettu	--	--		--	--
C2/a-chl (5,61 µg/l)	Rannikkovesi (Helsingin edus- ta)	--	--		--	--
C3/a-chl (53,5 µg/l)	Järvivesi (Enä- järvi)	--	--		--	--
T1/TOC (8,33 mg/l)	Synteettinen	--	--	C ₈ H ₅ KO ₄ (1000 mg/l) Merck A689374	75 ml/9 l	2 mol/l HCl 10 ml/l tai 2 mol/l H ₃ PO ₄ 10 ml/l
T2/TOC (3,49 mg/l)	Rannikkovesi (Helsingin edus- ta)	5,04	2:1		--	2 mol/l HCl 10 ml/l tai 2 mol/l H ₃ PO ₄ 10 ml/l
T3/TOC (4,69 mg/l)	Järvivesi (Kattilajärvi)	--	--		--	2 mol/l HCl 10 ml/l tai 2 mol/l H ₃ PO ₄ 10 ml/l

¹⁾ seurantajakson lopussa mitatut pitoisuudet

LIITE 3. NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Appendix 3. Testing of homogeneity

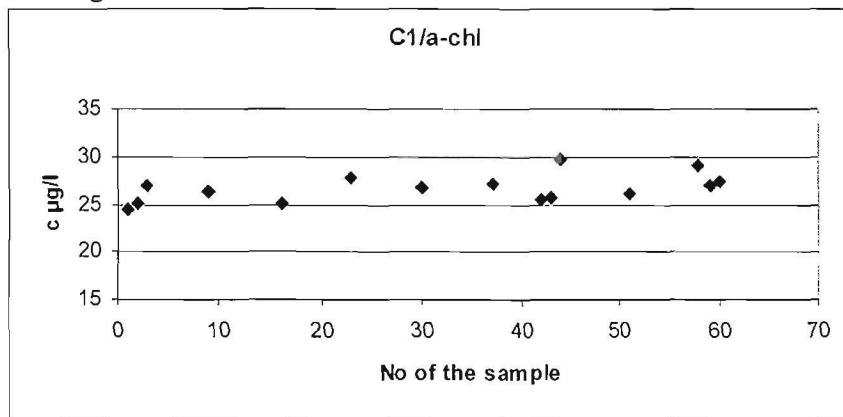
SiO₂, TOC ja saliniteetti järvi- ja rannikkovesinäytteistä

Määrittäminen Analyte	Näyte Sample	n	2s _t %	X	σ	s _a	s _a /σ	s _b	s _b /σ
SiO ₂ (mg/l)	P2	8x2	15	0,701	0,105	0,0050	0,047	0,0037	0,035
	P3	8x2	10	5,709	0,571	0,0088	0,015	0,0099	0,017
TOC (mg/l)	T2	6x2	20	3,39	0,678	0,0383	0,056	0,0368	0,054
	T3	6x2	15	4,75	0,713	0,0955	0,134	0,0109	0,015
Saliniteetti ‰	S2	6x2	5,3	3,772	0,200	0,0004	0,002	0,0006	0,003
	S3	6x2	3,9	5,116	0,200	0,0004	0,002	0,0003	0,002

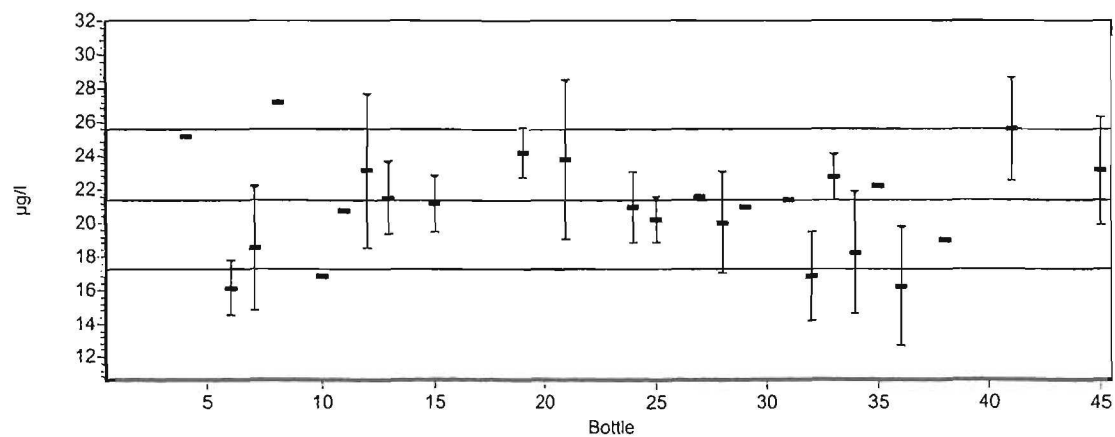
Näytteet ovat homogeenisia. Kaikissa tapauksissa s_a/σ ja s_b/σ olivat pienempiä kuin 0,3.

a-klorofylli

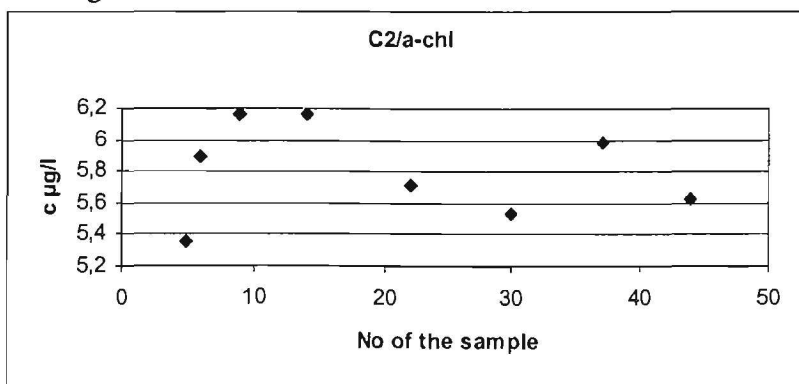
Homogeenisuustestaus C1:



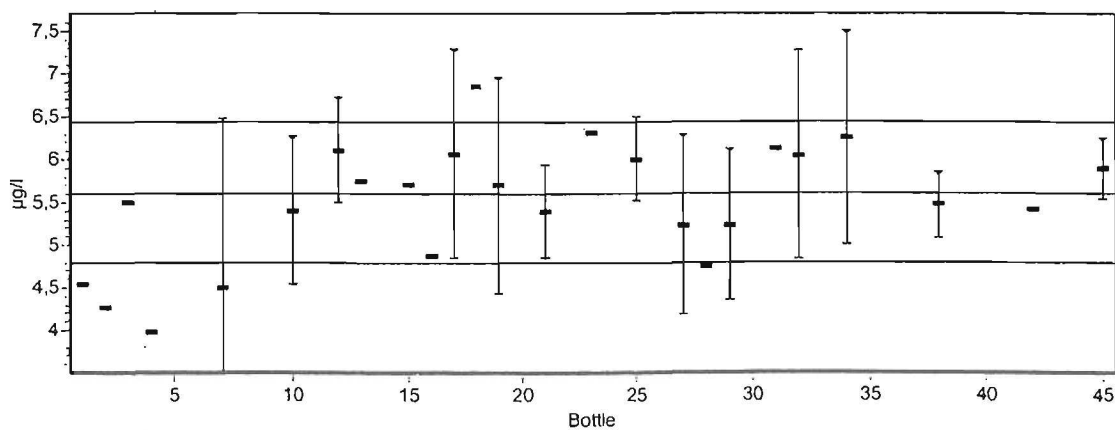
Osallistujien tulokset pullotusjärjestyksen mukaisesti:



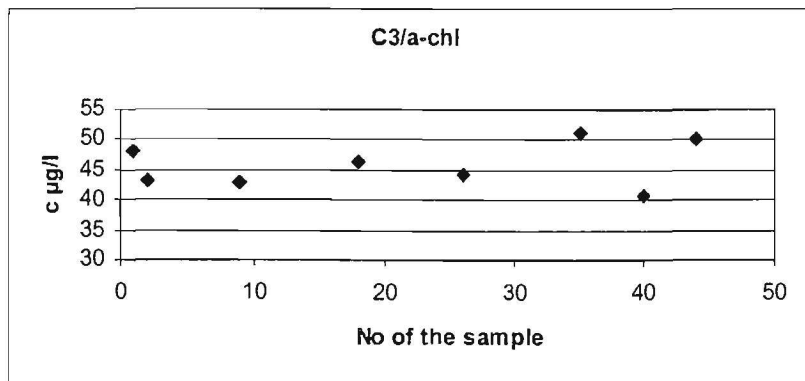
Homogeenisuustestaus C2:



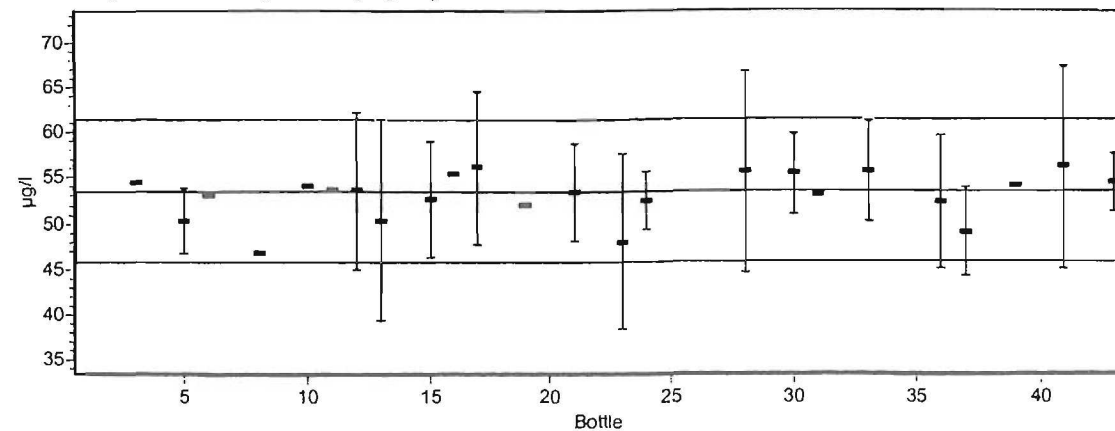
Osallistujien tulokset pullotusjärjestyksen mukaisesti:



Homogeenisuustestaus C3:



Osallistujien tulokset pullotusjärjestyksen mukaisesti:



a-klorofyllinäytteissä ei ole todettavissa pullojen täyttöjärjestyksen mukaista systemaattista pitoisuuden kasvua tai laskua.

LIITE 4. NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS*Appendix 4. Testing of stability***a-klorofylli, TOC ja saliniteetti**

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Testausajankohta <i>Time of testing</i>		
a-chl (µg/l)		23.4.2002	22.5.2002	23.5.2002
	C1	26,0	25,6	--
	C2	--	6,03	5,89
	C3	--	44,10	46,69
TOC (mg/l)		15.5.2002	30-31.5.2002	
	T1	8,33	8,53	
	T2	3,39	3,33	
	T3	4,75	4,84	
Saliniteetti ‰		15.5.2002	7.6.2002	
	S1	5,612	5,604	
	S2	3,772	3,770	
	S3	5,116	5,118	

a-klorofylli:

Näytteiden kuljetus ei toiminut postissa sovitun mukaisesti eli näytteiden piti olla perillä toimituspäivänä 21.5.2002. Kuitenkin laboratoriot 1, 5, 6, 11, 13, 15, 24, 32, 33 ja 34 vastaanottivat näytteet vasta 22.5.2002. Näiden näytteiden toimituksen jälkeinen lämpötila oli korkeampi (5 – 17°C) kuin niiden näytteiden, jotka saapui perille sovitussa ajassa (4 – 10°C).

22.5.2002 vastaanottaneiden laboratorioden tulosten keskiarvo vesinäytteissä C2 ja C3 poikkesi vain vähän koko tulosaineiston keskiarvosta:

Näyte	X (µg/l) 22.5.2002 vastaanotetut näytteet	X (µg/l) Koko tulosaineisto
C2	5,54 ± 0,38	5,52 ± 0,69
C3	52,8 ± 2,34	52,7 ± 2,92

Näytteiden perille tulon viivästymisellä ja kohonneella lämpötilalla ei ollut juurikaan vaikutusta tämän vertailukokeen vesinäytteiden a-klorofyllipitoisuuteen.

Silikaatti

Vertailukokeen tulokset silikaattinäytteiden analysoinnista kahtena eri ajankohtana:

Analyytti ¹⁾ Analyte ¹⁾	Näyte Sample	Määrittäjäajankohta Time of determination	X SiO ₂ (mg/l)	s	n	Merkitsevä ero ²⁾ Significant difference ²⁾
SiO ₂	P1	1. 22-24.5.2002 (SiO ₂ -1)	10,45	0,4241	12	ei eroa no differ.
		2. 5-7.6.2002 (SiO ₂ -2)	10,38	0,4202	12	
	P2	1. 22-24.5.2002 (SiO ₂ -1)	0,7563	0,0702	9	ei eroa no differ.
		2. 5-7.6.2002 (SiO ₂ -2)	0,7325	0,0502	9	
	P3	1. 22-24.5.2002 (SiO ₂ -1)	5,715	0,1689	12	ei eroa no differ.
		2. 5-7.6.2002 (SiO ₂ -2)	5,679	0,1983	12	

Vertailukokeessa osallistujien tekemän kahden eri analysointikerran tulosten välillä ei ole merkitsevää eroa. Kuitenkin kaikissa näytteissä myöhäisempänä analysointiajankohtana (5-7.6.2002) saatu pitoisuus oli jonkin verran pienempi kuin aikaisemmassa määrittäyksessä (22-24.5.2002) saatu pitoisuus. Näytteet pyydettiin säilyttämään lämpötilassa 4°C.

Testaus SYKEN laboratoriossa:

Ajankohta	Näyte P1, SiO ₂ (mg/l)			Näyte P2, SiO ₂ (mg/l)			Näyte P3, SiO ₂ (mg/l)		
	huone-T	6°C	2-3°C	huone-T	6°C	2-3°C	huone-T	6°C	2-3°C
23.5.2002	10,54	10,56	10,54	0,705	0,708	0,703	5,74	5,765	5,763
30.5.2002	10,57	10,575	10,57	0,668	0,663	0,658	5,74	5,74	5,67
6.6.2002	10,51	10,52	10,49	0,675	0,705	0,703	5,74	5,72	5,71
13.6.2002	10,55	10,60	10,59	0,707	0,715	0,718	5,80	5,79	5,79
11.7.2002	10,18	10,205	10,18	0,688	0,695	0,688	5,51	5,50	5,495
8.8.2002	10,67	10,66	10,675	0,723	0,720	0,720	5,863	5,840	5,838

Säilytyslämpötilalla ei ole ollut selvää vaikutusta pitoisuuteen.

Tulokset osoittavat, että näytteissä ei ole tapahtunut muutoksia n. 2,5 kuukauden säilytyksen aikana. Myöskään tutkituilla säilytyslämpötiloilla (huoneenlämpötila 21-23°C, 6°C ja 2-3°C) ei havaittu olevan vaikutusta silikaatin pitoisuuksiin näytteissä.

LIITE 5. LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE*Appendix 5. Comments sent by the participants*

Laboratorio	Kommentit näytteistä	SYKE:n toimenpide
1, 5, 6, 11, 13, 15, 24, 32, 33 ja 34	Näytteet eivät saapuneet sovituksessa aikataulussa eli 21.5.2002 vaan vasta seuraavana päivänä 22.5.2002.	Asiasta on valitettu postiin ja tehty korvausvaatimus. Toimituksen viivästyminen hyvitetty ko. laboratorioiden laskutuksessa. Vastaavissa tapauksissa käytetään postin sijasta mahdollisia muita kuljetustapoja.
22	Näyte P1 oli vuotanut vähän.	Pullojen sulkemiseen kiinnitetään huomiota.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
11	P3 näytteen silikaattipitoisuus poikkesi alustavissa tuloslistoissa laboratorion raporttoimasta tuloksesta.	Tulos korjattu, toimitettu laboratoriolle ja huomioitu lopullisessa raportoinnissa.

LIITE 6. LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT TULOKSET

Appendix 6. Results reported by the laboratories

Analyte	Sample	Unit	1		2		3		4		5		6					
a-chlorophyll	C1	µg/l			20,00	1	21,53	1	22,2	1	20,17	1	18,2	1				
	C2	µg/l	5,71	1	6,25	1	5,75	1	5,51	1	5,47	1	6,07	1				
	C3	µg/l	54,4	1	56,2	1	55,52	1	54,0	1	50,34	1	56,2	1				
Salinity	S1	o/oo																
	S2	o/oo																
	S3	o/oo																
SiO2 -1	P1	mg/l																
	P2	mg/l																
	P3	mg/l																
SiO2 -2	P1	mg/l																
	P2	mg/l																
	P3	mg/l																
TOC	T1	mg/l																
	T2	mg/l																
	T3	mg/l																
Analyte	Sample	Unit	7		8		9		10		11		12					
a-chlorophyll	C1	µg/l	23,10	1	27,2	1	24,22	1	18,9	1	25,2	1	18,5	1				
	C2	µg/l	5,24	1	6,85	1	5,90	1	4,76	1	5,41	1	4,50	1				
	C3	µg/l	52,36	1	32,1	1	52,45	1	36,5	1	54,0	1	40,5	1				
Salinity	S1	o/oo			5,44	2	5,57	2					5,74	2				
	S2	o/oo			3,59	2	3,76	2					3,87	2				
	S3	o/oo			5,01	2	5,09	2					5,26	2				
SiO2 -1	P1	mg/l							9,67	9,55	1	11,2	10,7	2				
	P2	mg/l							0,696	0,684	1	0,768	0,744	2				
	P3	mg/l							5,43	5,37	1	5,78	5,82	2				
SiO2 -2	P1	mg/l							9,38	9,52	1	10,6	10,7	2				
	P2	mg/l							0,690	0,687	1	0,752	0,747	2				
	P3	mg/l							5,46	5,40	1	5,88	5,79	2				
TOC	T1	mg/l			8,77	8,70	1				8,44	8,42	1					
	T2	mg/l			3,53	3,51	1				3,50	3,49	1					
	T3	mg/l			4,67	4,69	1				4,81	4,75	1					
Analyte	Sample	Unit	13		14		15		16		17		18					
a-chlorophyll	C1	µg/l	25,6	1	20,7	1	23,1	1	21,35	1			25,62	1				
	C2	µg/l			4,55	1	5,24	1	4,28	1			6,03	1				
	C3	µg/l	52,7	1	52,2	1	48,0	1	39,70	1			45,5	1				
Salinity	S1	o/oo			5,72	3	5,67	2	5,60	2			5,604	1				
	S2	o/oo			3,82	3	3,81	2	3,70	2			3,770	1				
	S3	o/oo			5,18	3	5,18	2	5,10	2			5,118	1				
SiO2 -1	P1	mg/l					10,57	10,57	3				10,53	10,55	1			
	P2	mg/l					0,826	0,790	3				0,72	0,70	1			
	P3	mg/l					5,86	5,97	3				5,74	5,74	1			
SiO2 -2	P1	mg/l					10,40	10,57	3				10,51	10,52	1			
	P2	mg/l					0,828	0,792	3				0,71	0,71	1			
	P3	mg/l					5,84	5,91	3				5,72	5,72	1			
TOC	T1	mg/l					9,03	8,85	3			8,15	8,03	1	8,639	8,419	1	
	T2	mg/l					3,86	3,83	3			3,34	3,22	1	3,304	3,358	1	
	T3	mg/l					5,19	5,20	3			4,67	4,64	1	4,845	4,832	1	
Analyte	Sample	Unit	19		20		21		22		23		24					
a-chlorophyll	C1	µg/l			12,4	1							16,8	1				
	C2	µg/l			3,99	1							4,87	1				
	C3	µg/l			46,7	1							53,7	1				
Salinity	S1	o/oo																
	S2	o/oo																
	S3	o/oo																
SiO2 -1	P1	mg/l			10,7	10,5	1			10,6	10,6	2	10,01	9,89	1	10,0	10,1	3
	P2	mg/l								0,75	0,73	2	0,730	0,695	1			
	P3	mg/l			5,8	5,7	1			5,73	5,71	2	5,51	5,56	1	5,60	5,67	3
SiO2 -2	P1	mg/l			10,4	10,5	1			10,4	10,4	2	10,02	10,03	1	10,0	10,1	3
	P2	mg/l								0,73	0,71	2	0,730	0,704	1			
	P3	mg/l			5,7	5,6	1			5,56	5,50	2	5,45	5,47	1	5,58	5,69	3
TOC	T1	mg/l	9,602	9,333	3	7,11	6,91	3	10,51	10,82	1				8,09	8,06	1	
	T2	mg/l	4,047	4,012	3				4,26	4,28	1				3,25	3,25	1	
	T3	mg/l	5,137	5,154	3	3,84	3,46	3	5,67	5,45	1				4,49	4,56	1	

Analyte	Sample	Unit	25			26			27			28			29			30		
a-chlorophyll	C1	µg/l	20,9	1		16,8	1		25,1	1		21,1	1		16,11	1		23,8	1	
	C2	µg/l	6,13	1		5,4	1		6,31	1					3,87	1		6,05	1	
	C3	µg/l	53,1	1		53,6	1		53,1	1		55,4	1		49,00	1		55,7	1	
Salinity	S1	o/oo																5,563	3	
	S2	o/oo																3,755	3	
	S3	o/oo																5,136	3	
SiO2 -1	P1	mg/l	10,9	11,0	2							10,6	10,6	1						
	P2	mg/l	0,9	0,9	2															
	P3	mg/l	5,9	5,9	2							5,70	5,73	1						
SiO2 -2	P1	mg/l	11,1	10,9	2							10,6	10,6	1						
	P2	mg/l	1,0	0,9	2															
	P3	mg/l	6,0	6,0	2							5,59	5,64	1						
TOC	T1	mg/l							8,07	8,08	1	8,01	8,14	1						
	T2	mg/l							3,46	3,45	1									
	T3	mg/l							4,70	4,61	1	3,98	4,39	1						
Analyte	Sample	Unit	31			32			33			34								
a-chlorophyll	C1	µg/l	21,5	1		16,2	1		22,7	1		20,9	1							
	C2	µg/l	6,11	1		5,7	1		6,01	1		5,39	1							
	C3	µg/l	55,7	1		50,4	1		54,5	1		53,5	1							
Salinity	S1	o/oo																		
	S2	o/oo																		
	S3	o/oo																		
SiO2 -1	P1	mg/l	10,06	10,19	1							10,84	10,88	1						
	P2	mg/l	0,69	0,67	1							0,81	0,81	1						
	P3	mg/l	5,47	5,56	1							5,93	5,97	1						
SiO2 -2	P1	mg/l	10,09	10,01	1							10,90	10,86	1						
	P2	mg/l	0,67	0,66	1							0,80	0,80	1						
	P3	mg/l	5,45	5,43	1							5,99	5,92	1						
TOC	T1	mg/l																		
	T2	mg/l																		
	T3	mg/l																		

LIITE 7.1 ANALYYSIMENETELMÄT*Appendix 7.1 Analytical methods*

<i>Määrittäminen</i> <i>Analyte</i>	<i>Koodi</i> <i>Code</i>	<i>Menetelmä</i> <i>Method</i>
a-klorofylli	1	SFS 5772 (etanoliuutto)
Saliniteetti	1	Salinometri
	2	γ-mittaus ja laskenta Kalibrointiliuos: mm. NaCl
	3	Cl-titraus
SiO₂	1	Silikamolybdaatti-värjäys, automaattinen mittaus
	2	Silikamolybdaatti-värjäys, manuaalinen fotometrinen tai kolorimetrinen mittaus
	3	ICP/AES
TOC	1	Poltto 600 – 800°C
	2	Poltto 900 – 1000°C
	3	Muu: NPOC-määrittäminen, Na ₂ S ₂ O ₈ -hapetus +CAPAS 100-mittaus

LIITE 7.2 MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA

Appendix 7.2 Differences in the results reported by different analytical methods

Analyyytti ¹⁾ Analyte ¹⁾	Näyte Sample	Menetelmä Method	X	s	n	Merkitsevä ero ²⁾ Significant difference ²⁾
Saliniteetti	S1	1. Salinometri	5,604		1	Men. 1 ja 3: n < 3 Meth. 1 and 3: n < 3
		2. γ-mittaus	5,604	0,1128	5	
		3. Cl-titraus	5,641	0,110	2	
	S2	1. Salinometri	3,77		1	Men. 1 ja 3: n < 3 Meth. 1 and 3: n < 3
		2. γ-mittaus	3,746	0,1074	5	
		3. Cl-titraus	3,787	0,0460	2	
	S3	1. Salinometri	5,118		1	Men. 1 ja 3: n < 3 Meth. 1 and 3: n < 3
		2. γ-mittaus	5,128	0,0952	5	
		3. Cl-titraus	5,158	0,0311	2	
SiO ₂ -1	P1	1. Silikamolybdaatti – autom.	10,33	0,429	7	Men. 1 ja 2: Ei eroa Meth. 1 and 2: No differ.
		2. Silikamolybdaatti – fotom.	10,83	0,242	3	
		3. ICP/AES	10,31	0,303	2	
	P2	1. Silikamolybdaatti – autom.	0,721	0,050	5	Men. 1 ja 2: Ei eroa Meth. 1 and 2: No differ.
		2. Silikamolybdaatti – fotom.	0,799	0,079	3	
		3. ICP/AES	0,808	0,025	1	
	P3	1. Silikamolybdaatti – autom.	5,66	0,181	7	Men. 1 ja 2: Ei eroa Meth. 1 and 2: No differ.
		2. Silikamolybdaatti – fotom.	5,81	0,082	4	
		3. ICP/AES	5,78	0,170	2	
TOC	T1	1. Poltto T: 600 – 800°C	8,287	0,270	7	Men. 1 ja 3: s – merkitsevä ero Meth. 1 and 3: s – signif. differ.
		3. Muu: menetelmä	8,473	1,163	3	
	T2	1. Poltto T: 600 – 800°C	3,514	0,337	7	Men. 3: n < 3 Meth. 3: n < 3
		3. Muu: menetelmä	3,937	0,108	2	
	T3	1. Poltto T: 600 – 800°C	4,617	0,223	7	Men. 3: n < 3 Meth. 3: n < 3
		3. Muu: menetelmä	5,17	0,030	2	

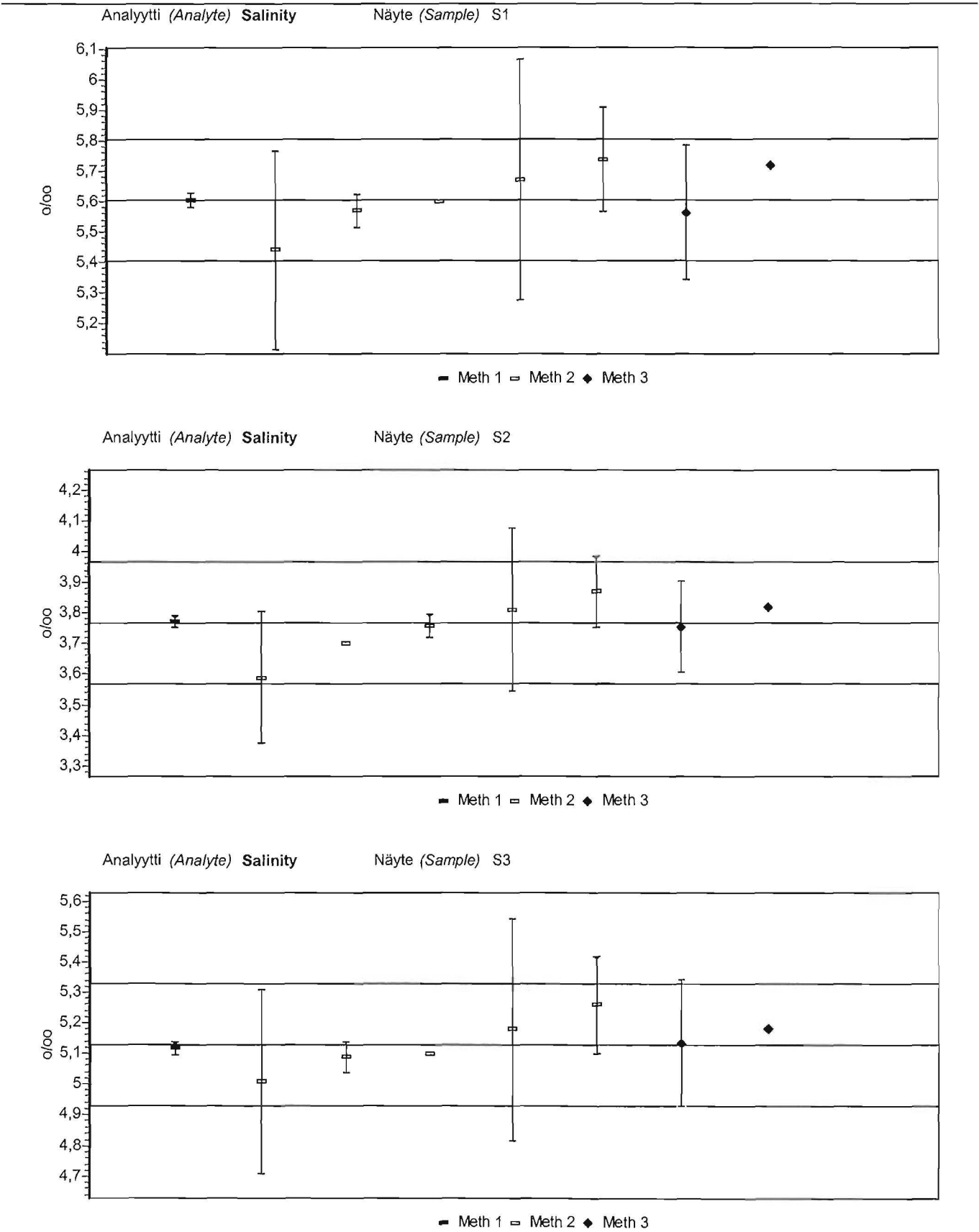
¹⁾ a-klorofylli määrittäksessä käytettiin vain yhtä menetelmää, uuttoa etanolilla.

¹⁾ In analysis of a-chrophyll only one method was used, extraction with ethanol.

²⁾ Ero laskettu, jos $n \geq 3$

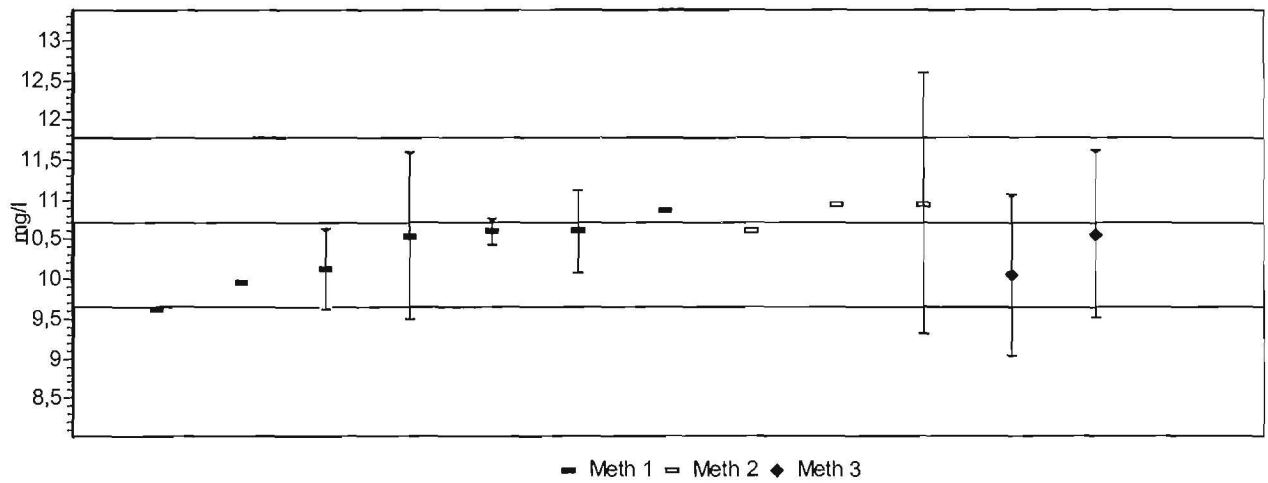
²⁾ Difference was calculated, if $n \geq 3$

LIITE 7.3. MENETELMEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET
Appendix 7.3. Results grouped according to the methods

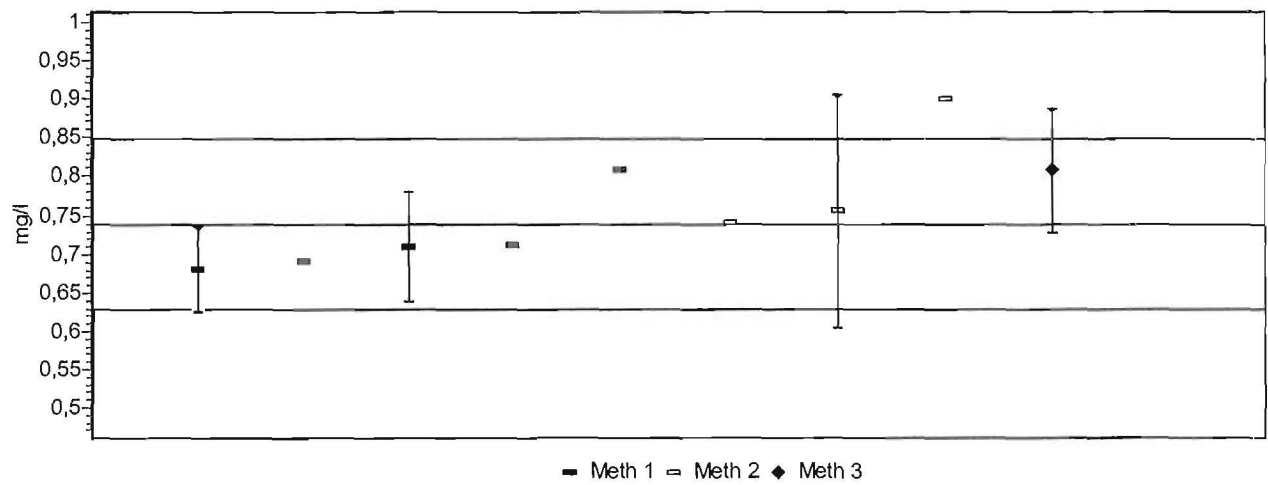


Analyytti (Analyte) SiO₂ -1

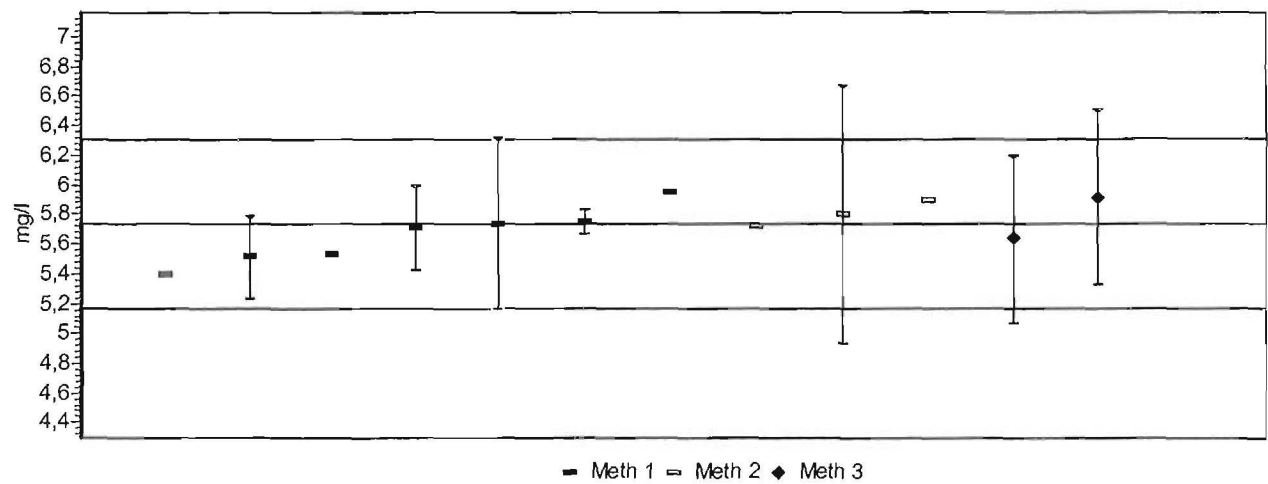
Näyte (Sample) P1

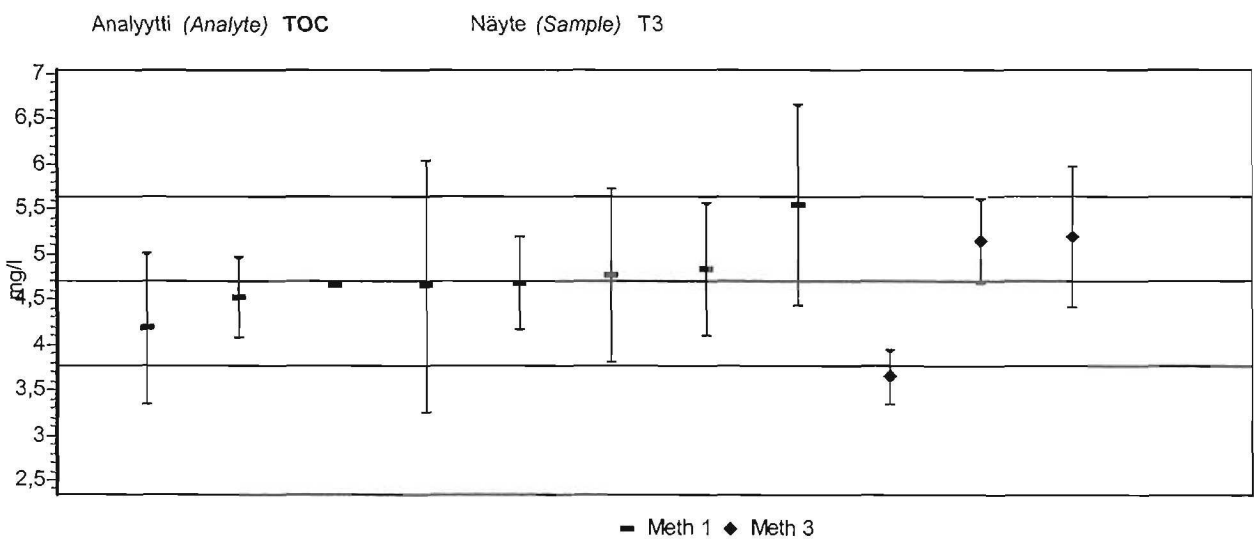
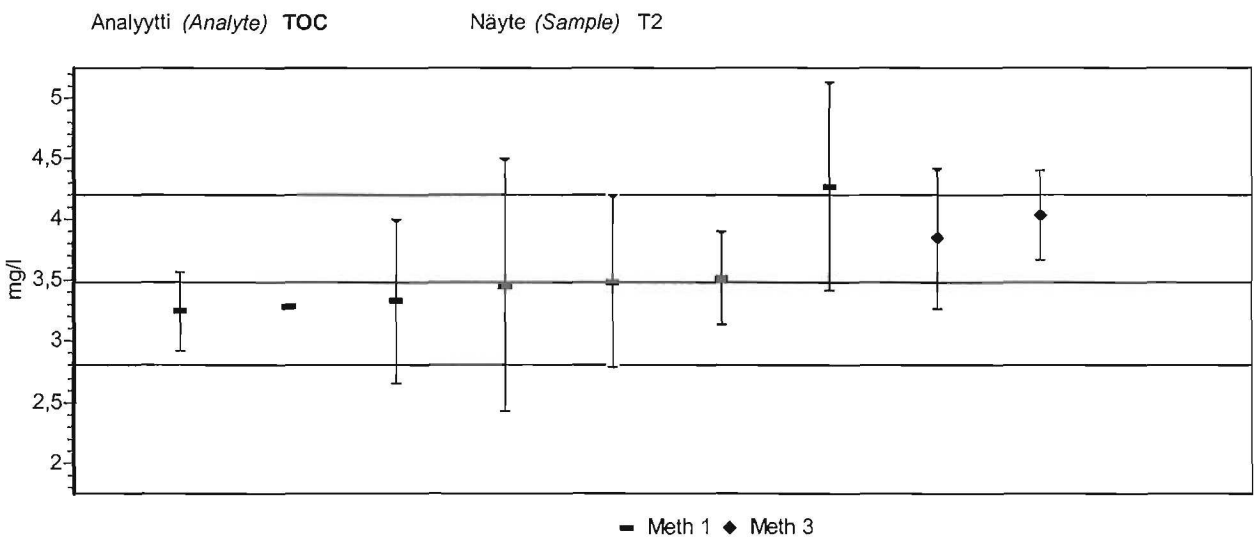
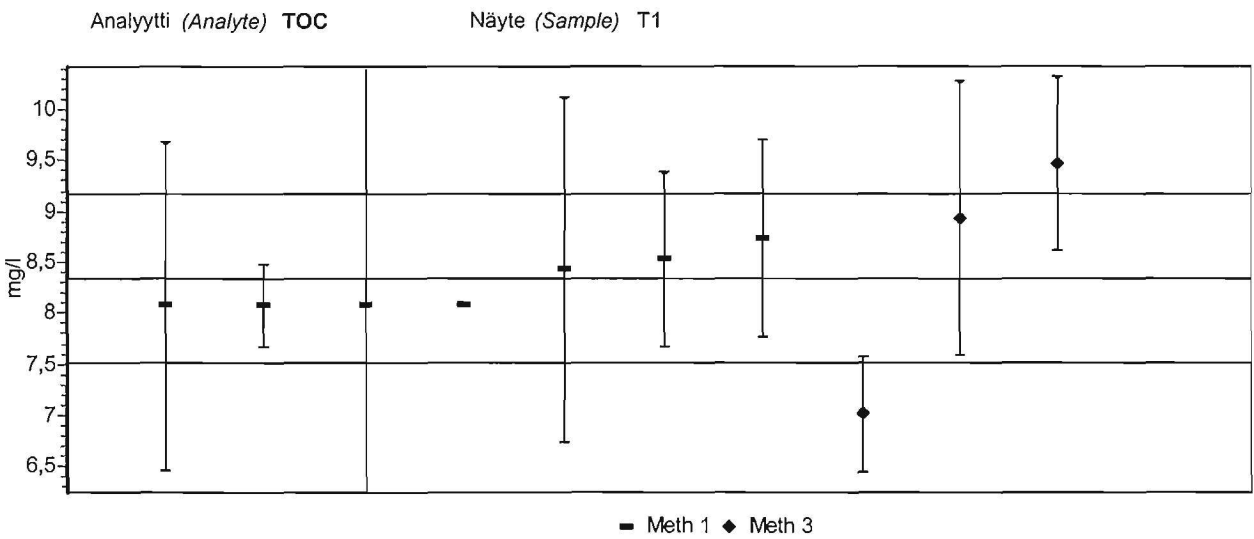
Analyytti (Analyte) SiO₂ -1

Näyte (Sample) P2

Analyytti (Analyte) SiO₂ -1

Näyte (Sample) P3





LIITE 8. VERTAILUARVOJEN MITTAUSEPÄVARMUUDET*Appendix 8. Uncertainties of the assigned values*

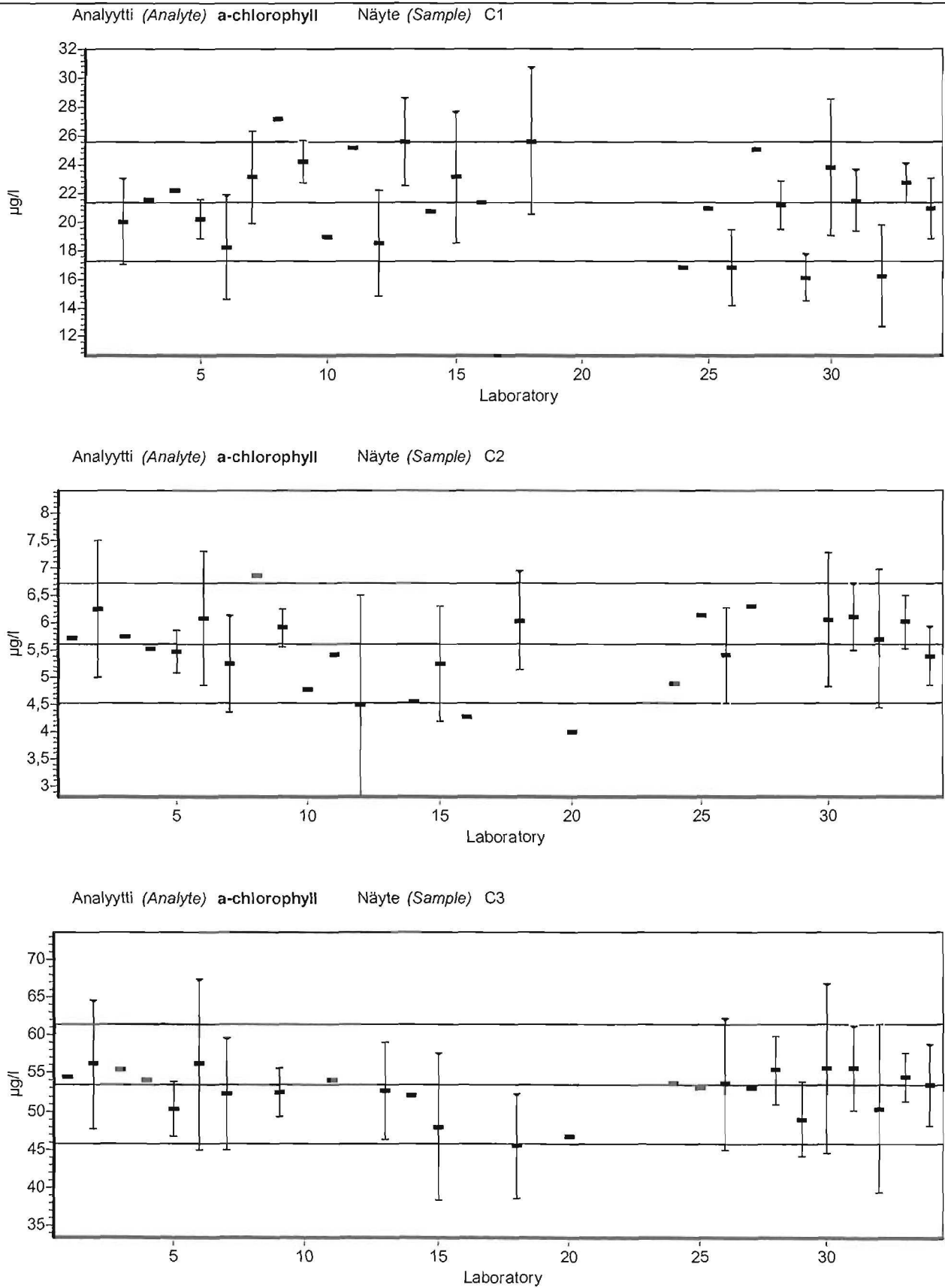
Määrittäminen <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	u_x	$2u_x$	$2u_x$ %
a-chl (µg/l)	C1	21,35	0,83	1,66	7,8
	C2	5,605	0,18	0,36	6,4
	C3	53,5	0,79	1,57	2,9
Saliniteetti (‰)	S1	5,602	0,041	0,082	1,5
	S2	3,765	0,034	0,068	1,8
	S3	5,127	0,031	0,062	1,2
TOC (mg/l)	T1	8,33	0,21	0,43	5,1
	T2	3,495	0,13	0,26	7,3
	T3	4,695	0,19	0,38	8,0
SiO ₂ -1 (mg/l)	P1	10,7	0,15	0,30	2,8
	P2	0,737	0,026	0,52	7,1
	P3	5,73	0,065	0,13	2,3

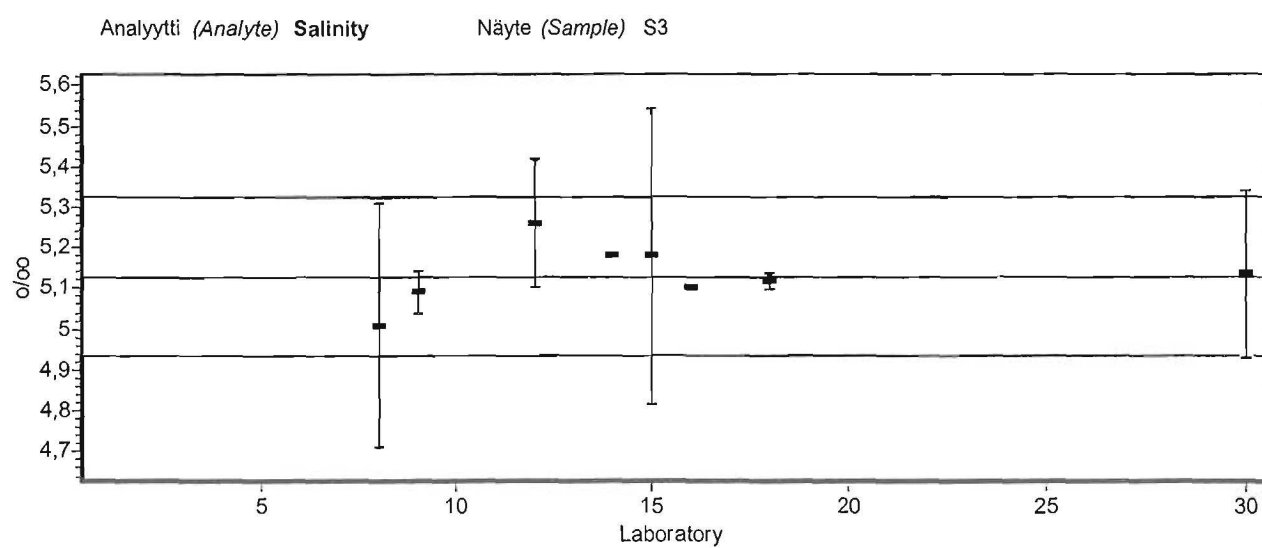
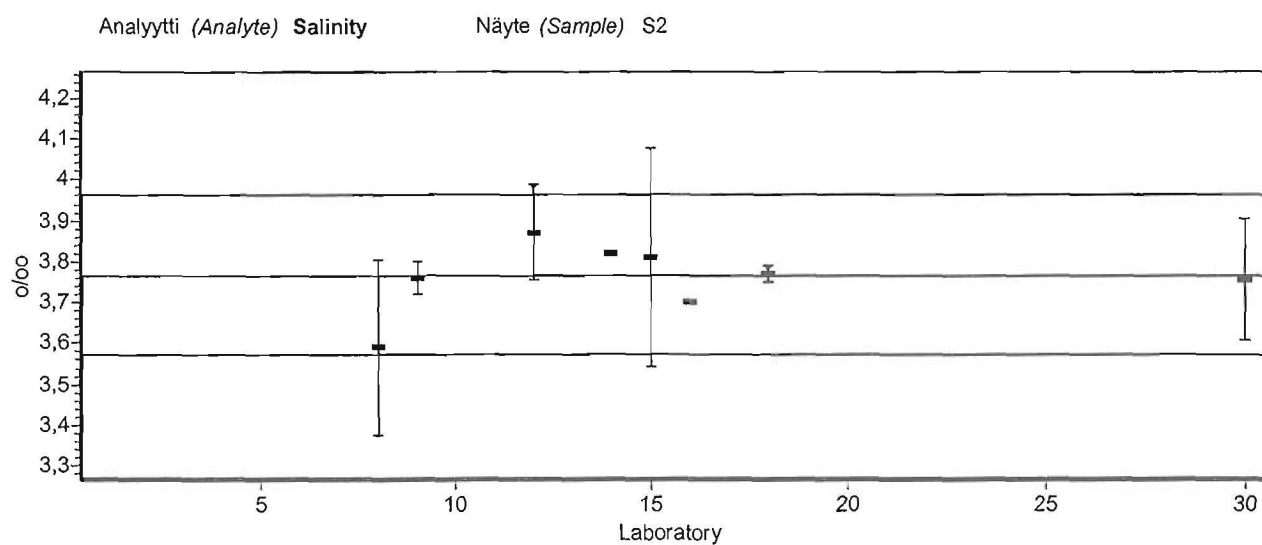
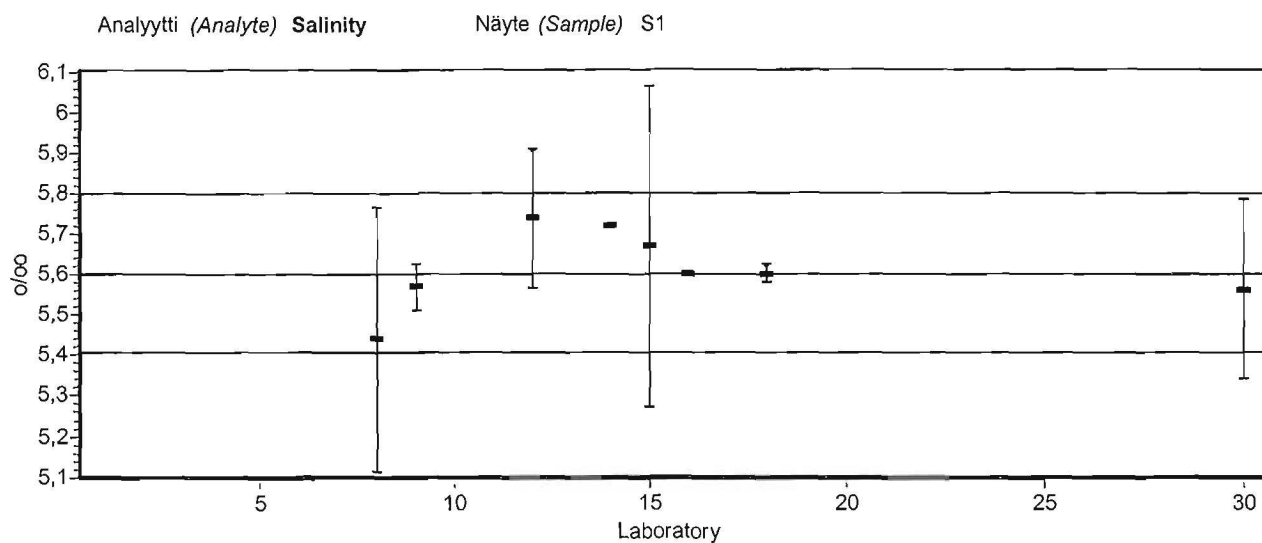
$$u_x = 1,23s^*/\sqrt{p},$$

missä

 s^* = Robust-keskihajonta p = tulosten lukumäärä

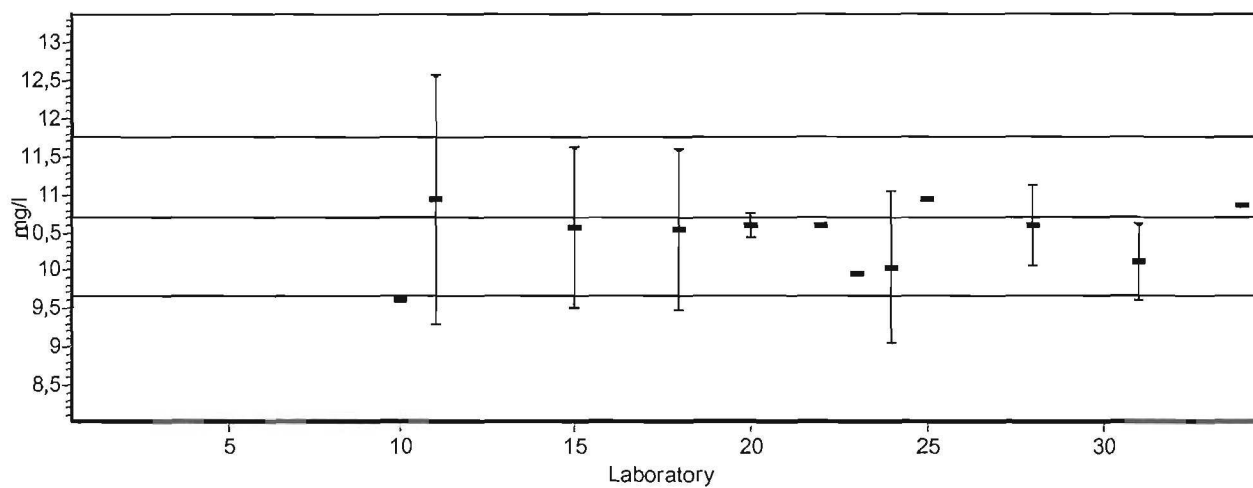
LIITE 9. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUDET
Appendix 9. Results and uncertainty estimations reported by the laboratories





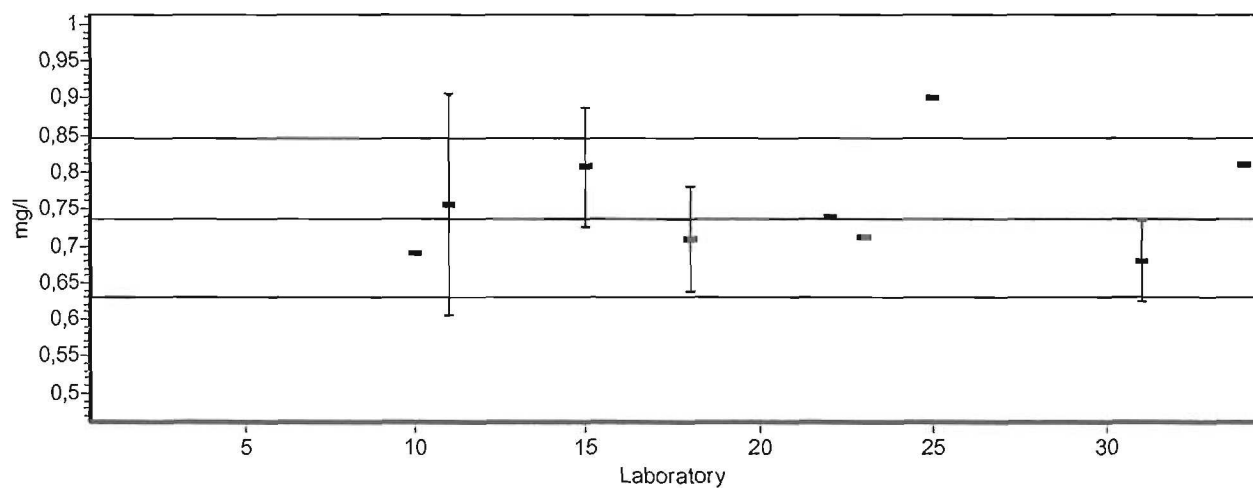
Analyytti (Analyte) SiO₂ -1

Näyte (Sample) P1



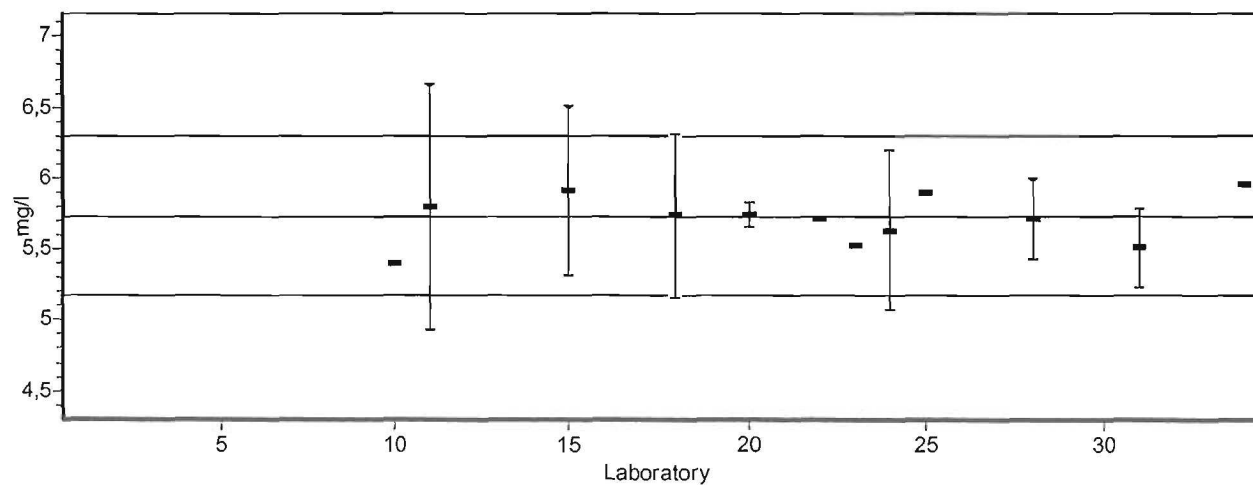
Analyytti (Analyte) SiO₂ -1

Näyte (Sample) P2



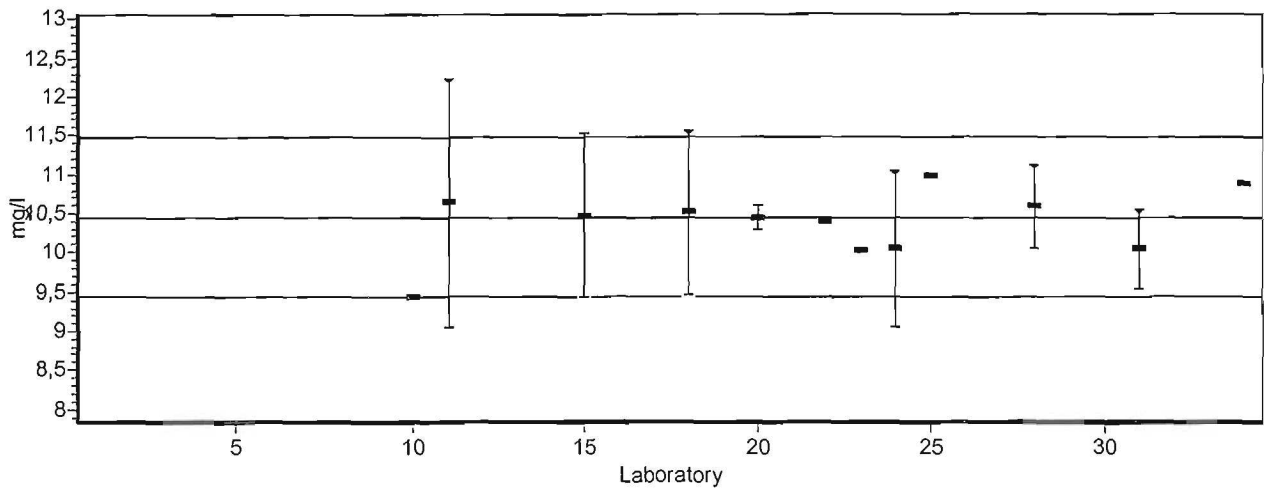
Analyytti (Analyte) SiO₂ -1

Näyte (Sample) P3

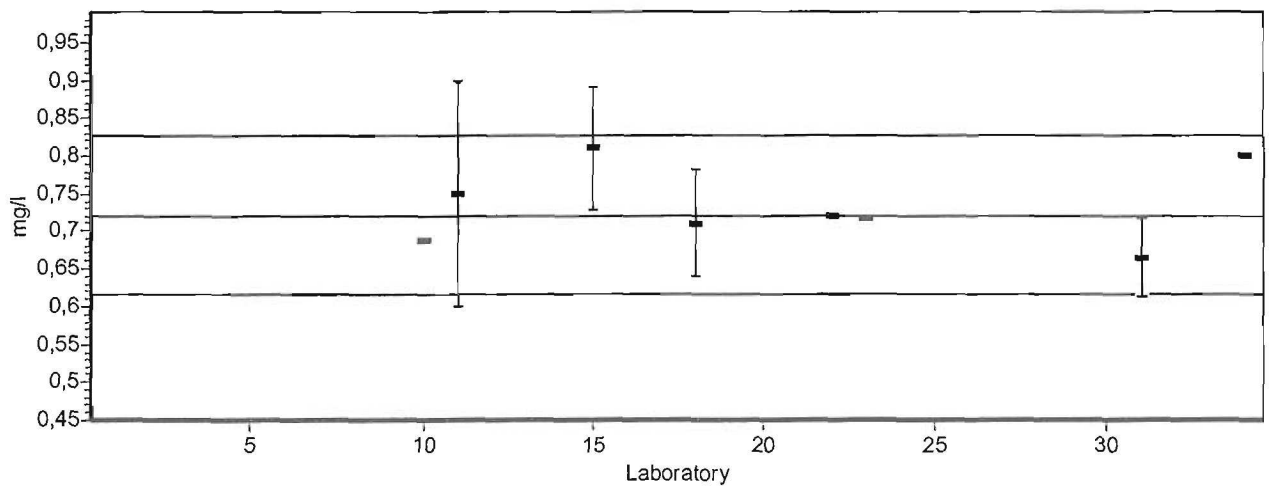


Analyytti (Analyte) **SiO₂ -2**

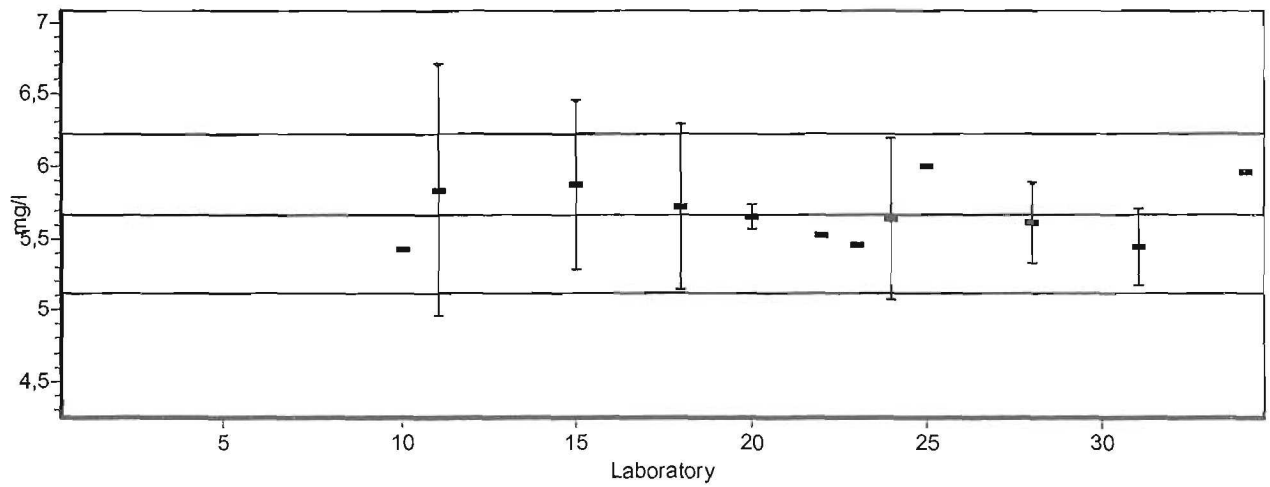
Näyte (Sample) P1

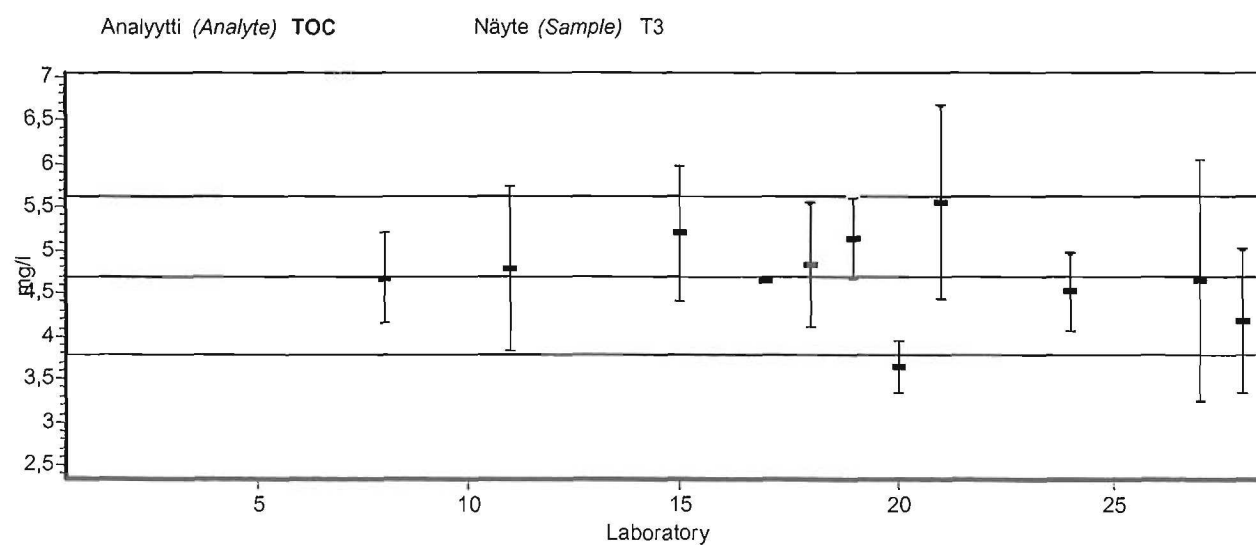
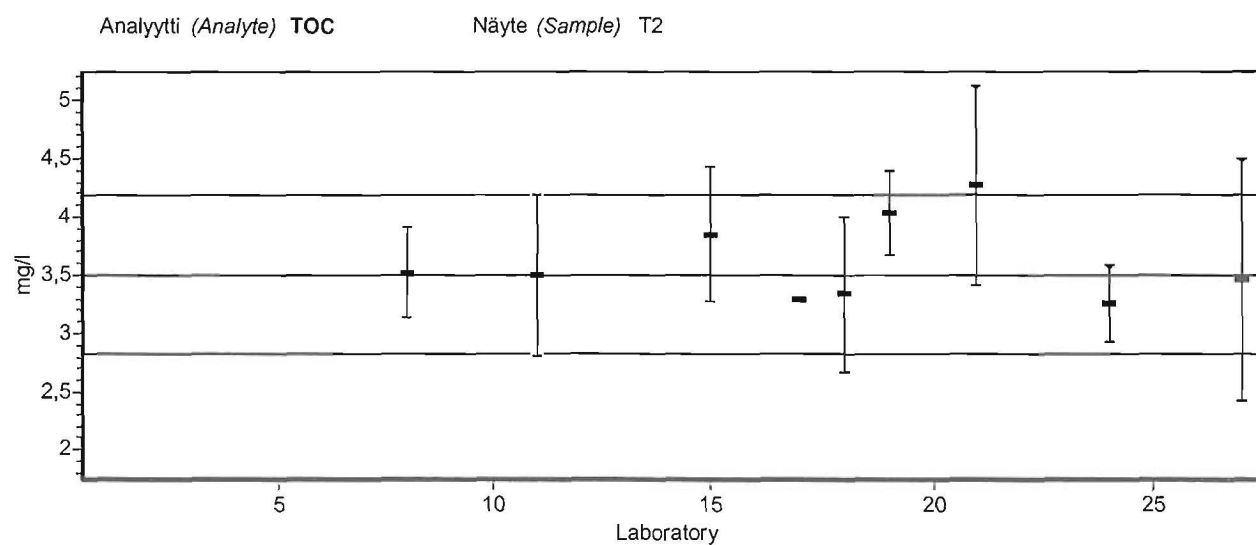
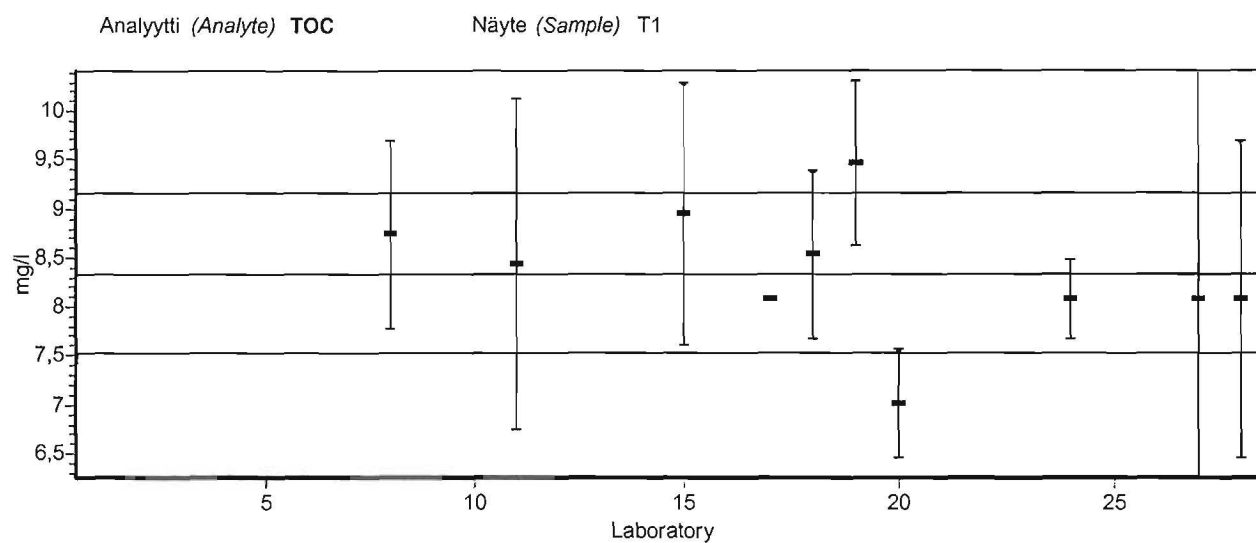
Analyytti (Analyte) **SiO₂ -2**

Näyte (Sample) P2

Analyytti (Analyte) **SiO₂ -2**

Näyte (Sample) P3





LIITE 10. TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Appendix 10. Explanations for the result sheets

Laboratoriokohtaiset tulostaulukot (liite 11):

Analyte	Määrittäminen
Unit	Yksikkö
Sample	Näyte
z-Graphics	z-arvo graafisesti esitettynä
z-value	z-arvo, joka lasketaan seuraavasti:

$$z = (x_i - X)/s$$

x_i = yksittäisen laboratorion tulos

X = vertailuarvo (*the assigned value*)

s = kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo ($s_{\text{target}}(\%)$)

Outl test OK	yes	- jos tulos on läpäissyt käytetyn outlier-testin
	C	- jos tulos on hylätty Cochran -testissä
	H	- jos tulos on hylätty Hampel -testissä
	G-2	- jos tulos on hylätty Grubbs-2-testissä

Cochranin outlier -testiä käytetään rinnakkaistulosten testaukseen. Cochranin outlier -testi testaa laboratorioden sisäistä hajontaa.

Hampel-testi perustuu mediaaniin ja yksittäisen laboratorion tuloksen erotuksen itseisarvoon (tulos x_i , mediaani x_{med} ja erotukset $d_i = |x_{\text{med}} - x_i|$). Laboratorion tulos on harha-arvo, jos $d_i > 5,06\text{MAD}$ (erotusten d_i mediaani).

Outlier -testit suoritettiin 95%:n merkitsevyystasolla.

Tulosaineiston normaalisuus tarkistettiin aineiston Kolmogorov-Smirnov -testillä.

Assigned value	Vertailuarvo (tässä vertailukokeessa laskennallinen pitoisuus, tulosaineiston mediaani tai valittujen laboratorioden tulosten keskiarvo)
2* Targ SD %	Käytetty kokonaiskeskihajonta (95 % merkitsevyystaso)
Lab's result	Laboratorion ilmoittama tulos
Md.	Mediaani
Mean	Keskiarvo
SD	Keskihajonta
SD %	Keskihajonta prosenttina
SD	Robust-keskihajonta: $s^* = 1,5 \times$ mediaani erotuksesta $ x_i - x^* $, joka on saatu korvaamalla yksittäinen tulos x_i arvolla s^* kunnes arvoissa x^* ja s^* ei tapahdu merkitsevää muutosta
Passed	Tilastolliseen käsittelyyn hyväksytyt tulokset
Missing	Puuttuva tulos, esim. < määrittäysraja
Num of labs	Osallistuvien laboratorioden kokonaismäärä

Yhteenvetotaulukko (liite 12):

A - accepted ($-2 \leq z \leq 2$), hyväksytyt tulokset

p - questionable ($2 < z \leq 3$), arveluttava tulos (positiivinen virhe, tulos > vertailuarvo)

n - questionable ($-3 \leq z < -2$), arveluttava tulos (negatiivinen virhe, tulos pienempi kuin vertailuarvo)

P- non- accepted ($z > 3$), ei hyväksytty tulos (positiivinen virhe, tulos > vertailuarvo)

N- non- accepted ($z < -3$), ei hyväksytty tulos (negatiivinen virhe, tulos < vertailuarvo)

LIITE 11. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

Appendix 11. Results of the interlaboratory comparison test

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
Laboratory 1																						
a-chlorophyll	µg/l	C2							0,1873	yes	5,605	20	5,71	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							0,2243	yes	53,5	15	54,4	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 2																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							-0,6323	yes	21,35	20	20,00	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							1,151	yes	5,605	20	6,25	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							0,6729	yes	53,5	15	56,2	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 3																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							0,08431	yes	21,35	20	21,53	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							0,2587	yes	5,605	20	5,75	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							0,5034	yes	53,5	15	55,52	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 4																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							0,3981	yes	21,35	20	22,2	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							-0,1695	yes	5,605	20	5,51	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							0,1246	yes	53,5	15	54,0	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 5																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							-0,5527	yes	21,35	20	20,17	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							-0,2409	yes	5,605	20	5,47	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							-0,7875	yes	53,5	15	50,34	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 6																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							-1,475	yes	21,35	20	18,2	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							0,8296	yes	5,605	20	6,07	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							0,6729	yes	53,5	15	56,2	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 7																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							0,8197	yes	21,35	20	23,10	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							-0,6512	yes	5,605	20	5,24	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							-0,2841	yes	53,5	15	52,36	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 8																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							2,74	yes	21,35	20	27,2	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							2,221	yes	5,605	20	6,85	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							-5,333	G2	53,5	15	32,1	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Salinity	o/oo	S1							-1,607	yes	5,602	3,6	5,44	5,602	5,613	0,09662	1,7	8	0	0	8	
	o/oo	S2							-1,754	yes	3,765	5,3	3,59	3,765	3,759	0,08521	2,3	8	0	0	8	
	o/oo	S3							-1,17	yes	5,127	3,9	5,01	5,127	5,134	0,07448	1,5	8	0	0	8	
TOC	mg/l	T1							0,9724	yes	8,33	10	8,735	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T2							0,07153	yes	3,495	20	3,52	3,495	3,608	0,3487	9,7	9	0	0	9	
	mg/l	T3							-0,03195	yes	4,695	20	4,68	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	
Laboratory 9																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							1,344	yes	21,35	20	24,22	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							0,5263	yes	5,605	20	5,90	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							-0,2617	yes	53,5	15	52,45	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Salinity	o/oo	S1							-0,3173	yes	5,602	3,6	5,57	5,602	5,613	0,09662	1,7	8	0	0	8	
	o/oo	S2							-0,05011	yes	3,765	5,3	3,76	3,765	3,759	0,08521	2,3	8	0	0	8	
	o/oo	S3							-0,3701	yes	5,127	3,9	5,09	5,127	5,134	0,07448	1,5	8	0	0	8	
Laboratory 10																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							-1,148	yes	21,35	20	18,9	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							-1,508	yes	5,605	20	4,76	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							-4,237	G2	53,5	15	36,5	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
SiO2 -1	mg/l	P1							-2,037	yes	10,7	10	9,61	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P2							-0,8503	yes	0,737	15	0,69	0,737	0,7563	0,07018	9,3	9	0	0	9	
	mg/l	P3							-1,152	yes	5,73	10	5,4	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1							-1,914	yes	10,45	10	9,45	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P2							-0,5833	yes	0,72	15	0,6885	0,72	0,7325	0,05016	6,8	8	1	0	9	
	mg/l	P3							-0,8297	yes	5,665	10	5,43	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Out- test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
Laboratory 11																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							1,803	yes	21,35	20	25,2	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							-0,3479	yes	5,605	20	5,41	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							0,1246	yes	53,5	15	54,0	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
SiO2 -1	mg/l	P1							0,4673	yes	10,7	10	10,95	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P2							0,3437	yes	0,737	15	0,756	0,737	0,7563	0,07018	9,3	9	0	0	9	
	mg/l	P3							0,2443	yes	5,73	10	5,8	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1							0,3828	yes	10,45	10	10,65	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P2							0,5463	yes	0,72	15	0,7495	0,72	0,7325	0,05016	6,8	8	1	0	9	
	mg/l	P3							0,6002	yes	5,665	10	5,835	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
TOC	mg/l	T1							0,2401	yes	8,33	10	8,43	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T2							0	yes	3,495	20	3,495	3,495	3,608	0,3487	9,7	9	0	0	9	
	mg/l	T3							0,181	yes	4,695	20	4,78	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	
Laboratory 12																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							-1,335	yes	21,35	20	18,5	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							-1,971	yes	5,605	20	4,50	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							-3,24	G2	53,5	15	40,5	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Salinity	o/oo	S1							1,369	yes	5,602	3,6	5,74	5,602	5,613	0,09662	1,7	8	0	0	8	
	o/oo	S2							1,052	yes	3,765	5,3	3,87	3,765	3,759	0,08521	2,3	8	0	0	8	
	o/oo	S3							1,33	yes	5,127	3,9	5,26	5,127	5,134	0,07448	1,5	8	0	0	8	
Laboratory 13																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							1,991	yes	21,35	20	25,6	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C3							-0,1994	yes	53,5	15	52,7	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 14																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							-0,3044	yes	21,35	20	20,7	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							-1,882	yes	5,605	20	4,55	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							-0,324	yes	53,5	15	52,2	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Salinity	o/oo	S1							1,17	yes	5,602	3,6	5,72	5,602	5,613	0,09662	1,7	8	0	0	8	
	o/oo	S2							0,5513	yes	3,765	5,3	3,82	3,765	3,759	0,08521	2,3	8	0	0	8	
	o/oo	S3							0,5301	yes	5,127	3,9	5,18	5,127	5,134	0,07448	1,5	8	0	0	8	
Laboratory 15																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							0,8197	yes	21,35	20	23,1	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							-0,6512	yes	5,605	20	5,24	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							-1,371	yes	53,5	15	48,0	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Salinity	o/oo	S1							0,6744	yes	5,602	3,6	5,67	5,602	5,613	0,09662	1,7	8	0	0	8	
	o/oo	S2							0,451	yes	3,765	5,3	3,81	3,765	3,759	0,08521	2,3	8	0	0	8	
	o/oo	S3							0,5301	yes	5,127	3,9	5,18	5,127	5,134	0,07448	1,5	8	0	0	8	
SiO2 -1	mg/l	P1							-0,243	yes	10,7	10	10,57	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P2							1,284	yes	0,737	15	0,808	0,737	0,7563	0,07018	9,3	9	0	0	9	
	mg/l	P3							0,6457	yes	5,73	10	5,915	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1							0,06699	yes	10,45	10	10,48	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P2							1,667	yes	0,72	15	0,81	0,72	0,7325	0,05016	6,8	8	1	0	9	
	mg/l	P3							0,7414	yes	5,665	10	5,875	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
TOC	mg/l	T1							1,465	yes	8,33	10	8,94	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T2							1,001	yes	3,495	20	3,845	3,495	3,608	0,3487	9,7	9	0	0	9	
	mg/l	T3							1,065	yes	4,695	20	5,195	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	
Laboratory 16																						
a-chlorophyll	µg/l	C1							0	yes	21,35	20	21,35	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2							-2,364	yes	5,605	20	4,28	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3							-3,439	G2	53,5	15	39,70	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Salinity	o/oo	S1							-0,01983	yes	5,602	3,6	5,60	5,602	5,613	0,09662	1,7	8	0	0	8	
	o/oo	S2							-0,6515	yes	3,765	5,3	3,70	3,765	3,759	0,08521	2,3	8	0	0	8	
	o/oo	S3							-0,2701	yes	5,127	3,9	5,10	5,127	5,134	0,07448	1,5	8	0	0	8	
Laboratory 17																						
TOC	mg/l	T1							-0,5762	yes	8,33	10	8,09	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T2							-0,6152	yes	3,495	20	3,28	3,495	3,608	0,3487	9,7	9	0	0	9	
	mg/l	T3							-0,0852	yes	4,695	20	4,655	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl- fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 18																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						2	yes	21,35	20	25,62	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						0,7583	yes	5,605	20	6,03	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						-1,994	yes	53,5	15	45,5	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Salinity	o/oo	S1						0,01983	yes	5,602	3,6	5,604	5,602	5,613	0,09662	1,7	8	0	0	8	
	o/oo	S2						0,05011	yes	3,765	5,3	3,770	3,765	3,759	0,08521	2,3	8	0	0	8	
	o/oo	S3						-0,09002	yes	5,127	3,9	5,118	5,127	5,134	0,07448	1,5	8	0	0	8	
SiO2 -1	mg/l	P1						-0,2991	yes	10,7	10	10,54	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P2						-0,4885	yes	0,737	15	0,71	0,737	0,7563	0,07018	9,3	9	0	0	9	
	mg/l	P3						0,0349	yes	5,73	10	5,74	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1						0,1244	yes	10,45	10	10,52	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P2						-0,1852	yes	0,72	15	0,71	0,72	0,7325	0,05016	6,8	8	1	0	9	
	mg/l	P3						0,1942	yes	5,665	10	5,72	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
TOC	mg/l	T1						0,4778	yes	8,33	10	8,529	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T2						-0,4692	yes	3,495	20	3,331	3,495	3,608	0,3487	9,7	9	0	0	9	
	mg/l	T3						0,3056	yes	4,695	20	4,838	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	
Laboratory 19																					
TOC	mg/l	T1						2,731	yes	8,33	10	9,468	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T2						1,529	yes	3,495	20	4,029	3,495	3,608	0,3487	9,7	9	0	0	9	
	mg/l	T3						0,9595	yes	4,695	20	5,146	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	
Laboratory 20																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						-4,192	M	21,35	20	12,4	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						-2,881	yes	5,605	20	3,99	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						-1,695	yes	53,5	15	46,7	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
SiO2 -1	mg/l	P1						-0,1869	yes	10,7	10	10,6	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P3						0,06981	yes	5,73	10	5,75	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1						0	yes	10,45	10	10,45	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P3						-0,05296	yes	5,665	10	5,65	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
TOC	mg/l	T1						-3,169	yes	8,33	10	7,01	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T3						-2,226	yes	4,695	20	3,65	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	
Laboratory 21																					
TOC	mg/l	T1						5,606	H	8,33	10	10,66	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T2						2,217	yes	3,495	20	4,27	3,495	3,608	0,3487	9,7	9	0	0	9	
	mg/l	T3						1,842	yes	4,695	20	5,56	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	
Laboratory 22																					
SiO2 -1	mg/l	P1						-0,1869	yes	10,7	10	10,6	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P2						0,05427	yes	0,737	15	0,74	0,737	0,7563	0,07018	9,3	9	0	0	9	
	mg/l	P3						-0,0349	yes	5,73	10	5,72	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1						-0,09569	yes	10,45	10	10,4	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P2						0	yes	0,72	15	0,72	0,72	0,7325	0,05016	6,8	8	1	0	9	
	mg/l	P3						-0,4766	yes	5,665	10	5,53	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
Laboratory 23																					
SiO2 -1	mg/l	P1						-1,402	yes	10,7	10	9,95	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P2						-0,4432	yes	0,737	15	0,7125	0,737	0,7563	0,07018	9,3	9	0	0	9	
	mg/l	P3						-0,6806	yes	5,73	10	5,535	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1						-0,8134	yes	10,45	10	10,02	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P2						-0,05556	yes	0,72	15	0,717	0,72	0,7325	0,05016	6,8	8	1	0	9	
	mg/l	P3						-0,7237	yes	5,665	10	5,46	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
Laboratory 24																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						-2,131	yes	21,35	20	16,8	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						-1,311	yes	5,605	20	4,87	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						0,04984	yes	53,5	15	53,7	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
SiO2 -1	mg/l	P1						-1,215	yes	10,7	10	10,05	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P3						-0,3316	yes	5,73	10	5,635	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1						-0,7656	yes	10,45	10	10,05	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P3						-0,1059	yes	5,665	10	5,635	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
TOC	mg/l	T1						-0,6122	yes	8,33	10	8,075	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T2						-0,701	yes	3,495	20	3,25	3,495	3,608	0,3487	9,7	9	0	0	9	
	mg/l	T3						-0,3621	yes	4,695	20	4,525	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assign- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 25																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						-0,2108	yes	21,35	20	20,9	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						0,9367	yes	5,605	20	6,13	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						-0,09969	yes	53,5	15	53,1	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
SiO2 -1	mg/l	P1						0,4673	yes	10,7	10	10,95	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P2						2,949	yes	0,737	15	0,9	0,737	0,7563	0,07018	9,3	9	0	0	9	
	mg/l	P3						0,5934	yes	5,73	10	5,9	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1						1,053	yes	10,45	10	11	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P2						4,259	C	0,72	15	0,95	0,72	0,7325	0,05016	6,8	8	1	0	9	
	mg/l	P3						1,183	yes	5,665	10	6	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
Laboratory 26																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						-2,131	yes	21,35	20	16.8	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						-0,3657	yes	5,605	20	5.4	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						0,02492	yes	53,5	15	53.6	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 27																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						1,756	yes	21,35	20	25,1	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						1,258	yes	5,605	20	6,31	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						-0,09969	yes	53,5	15	53,1	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
TOC	mg/l	T1						-0,6122	yes	8,33	10	8,075	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T2						-0,1144	yes	3,495	20	3,455	3,495	3,608	0,3487	9,7	9	0	0	9	
	mg/l	T3						-0,0852	yes	4,695	20	4,655	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	
Laboratory 28																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						-0,1171	yes	21,35	20	21.1	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C3						0,4735	yes	53,5	15	55.4	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
SiO2 -1	mg/l	P1						-0,1869	yes	10,7	10	10,6	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P3						-0,05236	yes	5,73	10	5,715	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1						0,2871	yes	10,45	10	10,6	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P3						-0,1765	yes	5,665	10	5,615	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
TOC	mg/l	T1						-0,6122	yes	8,33	10	8,075	8,285	8,343	0,6432	7,7	10	1	0	11	
	mg/l	T3						-1,086	yes	4,695	20	4,185	4,695	4,715	0,5074	10,7	11	0	0	11	
Laboratory 29																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						-2,454	yes	21,35	20	16,11	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						-3,095	M	5,605	20	3,87	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						-1,121	yes	53,5	15	49,00	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 30																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						1,148	yes	21,35	20	23,8	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						0,7939	yes	5,605	20	6,05	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						0,5483	yes	53,5	15	55,7	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Salinity	o/oo	S1						-0,3868	yes	5,602	3,6	5,563	5,602	5,613	0,09662	1,7	8	0	0	8	
	o/oo	S2						-0,1002	yes	3,765	5,3	3,755	3,765	3,759	0,08521	2,3	8	0	0	8	
	o/oo	S3						0,09002	yes	5,127	3,9	5,136	5,127	5,134	0,07448	1,5	8	0	0	8	
Laboratory 31																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						0,07026	yes	21,35	20	21,5	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						0,901	yes	5,605	20	6,11	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						0,5483	yes	53,5	15	55,7	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
SiO2 -1	mg/l	P1						-1,075	yes	10,7	10	10,13	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12	
	mg/l	P2						-1,031	yes	0,737	15	0,68	0,737	0,7563	0,07018	9,3	9	0	0	9	
	mg/l	P3						-0,7504	yes	5,73	10	5,515	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12	
SiO2 -2	mg/l	P1						-0,7656	yes	10,45	10	10,05	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12	
	mg/l	P2						-1,019	yes	0,72	15	0,665	0,72	0,7325	0,05016	6,8	8	1	0	9	
	mg/l	P3						-0,7944	yes	5,665	10	5,44	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12	
Laboratory 32																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						-2,412	yes	21,35	20	16,2	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						0,1695	yes	5,605	20	5,7	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						-0,7726	yes	53,5	15	50,4	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	
Laboratory 33																					
a-chlorophyll	µg/l	C1						0,6323	yes	21,35	20	22,7	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28	
	µg/l	C2						0,7226	yes	5,605	20	6,01	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27	
	µg/l	C3						0,2492	yes	53,5	15	54,5	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29	

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
Laboratory 34																						
a-chlorophyll	µg/l	C1								-0,2108	yes	21,35	20	20.9	21,35	21,39	3,075	14,3	27	1	0	28
	µg/l	C2								-0,3836	yes	5,605	20	5.39	5,605	5,518	0,6945	12,5	26	1	0	27
	µg/l	C3								0	yes	53,5	15	53.5	53,5	52,73	2,922	5,5	25	4	0	29
SiO2 -1	mg/l	P1								0,2991	yes	10,7	10	10,86	10,57	10,45	0,4241	4,1	12	0	0	12
	mg/l	P2								1,321	yes	0,737	15	0,81	0,737	0,7563	0,07018	9,3	9	0	0	9
	mg/l	P3								0,7679	yes	5,73	10	5,95	5,73	5,715	0,1689	3	12	0	0	12
SiO2 -2	mg/l	P1								0,823	yes	10,45	10	10,88	10,45	10,38	0,4202	4	12	0	0	12
	mg/l	P2								1,481	yes	0,72	15	0,8	0,72	0,7325	0,05016	6,8	8	1	0	9
	mg/l	P3								1,024	yes	5,665	10	5,955	5,665	5,679	0,1983	3,5	12	0	0	12

LIITE 12. YHTEENVETO LABORATORIOIDEN TULOKSISTA, z -ARVOT
Appendix 12. Summary of the z scores

Analyte	Sample/Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
a-chlorophyll	C1	.	A	A	A	A	A	A	p	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A	.	N	.	.	.
	C2	A	A	A	A	A	A	A	p	A	A	A	A	.	A	A	n	.	A	.	n	.	.	.
	C3	A	A	A	A	A	A	A	N	A	N	A	N	A	A	A	N	.	A	.	A	.	.	.
Salinity	S1	A	A	.	.	A	.	A	A	A	.	A
	S2	A	A	.	.	A	.	A	A	A	.	A
	S3	A	A	.	.	A	.	A	A	A	.	A
SiO2 -1	P1	n	A	.	.	.	A	.	.	A	.	A	.	A	A
	P2	A	A	.	.	.	A	.	.	A	.	.	.	A	A
	P3	A	A	.	.	.	A	.	.	A	.	A	.	A	A
SiO2 -2	P1	A	A	.	.	.	A	.	.	A	.	A	.	A	A
	P2	A	A	.	.	.	A	.	.	A	.	.	.	A	A
	P3	A	A	.	.	.	A	.	.	A	.	A	.	A	A
TOC	T1	A	.	.	A	.	.	.	A	.	A	A	p	N	P	.	.
	T2	A	.	.	A	.	.	.	A	.	A	A	A	.	p	.	.
	T3	A	.	.	A	.	.	.	A	.	A	A	A	n	A	.	.
% Accredited		100	100	100	100	100	100	100	67	100	78	100	83	100	100	100	67	100	100	67	56	33	100	100
		yes								yes			yes						yes					
Analyte	Sample/Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	%											
a-chlorophyll	C1	n	A	n	A	A	n	A	A	n	A	A	79											
	C2	A	A	A	A	.	N	A	A	A	A	A	85											
	C3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	86											
Salinity	S1	A	100											
	S2	A	100											
	S3	A	100											
SiO2 -1	P1	A	A	.	.	A	.	.	A	.	.	A	92											
	P2	.	p	A	.	.	A	89											
	P3	A	A	.	.	A	.	.	A	.	.	A	100											
SiO2 -2	P1	A	A	.	.	A	.	.	A	.	.	A	100											
	P2	.	P	A	.	.	A	89											
	P3	A	A	.	.	A	.	.	A	.	.	A	100											
TOC	T1	A	.	.	A	A	73											
	T2	A	.	.	A	89											
	T3	A	.	.	A	A	91											
% Accredited		90	78	67	100	100	33	100	100	67	100	100												
					yes	yes		yes	yes	yes	yes	yes												

A - accepted ($-2 \leq Z \leq 2$), p - questionable ($2 < Z \leq 3$), n - questionable ($-3 \leq Z < -2$), P - non-accepted ($Z > 3$), N - non-accepted ($Z < -3$),
%* - percentage of accepted results

Totally accepted, % In all: 89 In accredited: 96 In non-accredited: 84

Julkaisija
Suomen ympäristökeskus

Julkaisun päivämäärä
lokakuu 2002

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Pasi Salonen ja Miia Aalto

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Laboratorioiden välinen vertailukoe 3/2002

Julkaisun laji

Raportti

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti toukokuussa 2002 vertailukokeen a-klorofyllin, silikaatin (SiO_2), saliniteetin ja orgaanisen hiilen (TOC) määrittämisestä luonnonvesistä. Vertailukokeeseen osallistui yhteensä 34 laboratoriota.

Tulosten arvioimiseksi laskettiin z-arvo ja sitä varten asetettiin kokonaiskeskihajonnan tavoitearvot. Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvot olivat a-klorofyllille, SiO_2 :lle ja TOC:lle 10 - 20 % sekä saliniteetille 0,02 % (95 % merkitsevyystaso). Vertailuarvona (*the assigned value*) käytettiin synteettisille näytteille (TOC/T1 ja SiO_2 -1/S1) laskennallista arvoa. Muille näytteille vertailuarvoksi asetettiin tulosaineiston mediaani.

Vertailukokeessa seurattiin erityisesti silikaattinäytteiden säilyvyyttä (säilytyslämpötila ja -aika). Näytteissä ei tapahtunut selviä muutoksia eri säilytyslämpötiloissa seuratun ajanjakson aikana (noin 2,5 kuukautta).

Erot eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten välillä olivat pieniä. Tulosten keskihajonta oli yleensä pienempi kuin 10 %.

Vertailukokeen tuloksista hyväksyttiin 89 %. Laboratorioista 38 % käytti akkreditoituja analyysimenetelmiä. Näiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttiin 96 %, kun kokonaan akkreditoimattomia menetelmiä käyttäneiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttiin 84 %.

Asiasanat (avainsanat)

vesianalyysi, vesi- ja ympäristölaboratoriot, vertailukoe, interkalibrointi, pätevyystesti

Muut tiedot

English summary

Sarjan nimi ja numero

Suomen ympäristökeskuksen moniste 263

ISBN

952-11-1251-4

ISSN

1455-0792

Kokonaissivumäärä

44

Kieli

suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

julkinen

Jakaja

Suomen ympäristökeskus

Asiakaspalvelu

Puh: (09) 4030 0119

Fax: (09) 4030 0190

Kustantaja

PL 140

00251 Helsinki

Suomen ympäristökeskus

Published by
Finnish Environment Institute

Date of publication
October 2002

Author(s)

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Pasi Salonen and Miia Aalto

Title of publication

Interlaboratory Comparison 3/2002

Type of publication

Report

Commissioned by

Parts of publication

Abstract

The Finnish Environment Institute (SYKE) carried out the interlaboratory comparison for analyses of a-chlorophyll, silicate (SiO₂), salinity and total organic carbon (TOC) in May 2002. One artificial sample and two natural water samples were distributed. In total 34 laboratories participated in the comparison.

The mean value, the median value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Cochran test, Grubb-2 test or Hampel test. Either the calculated concentration (artificial samples: TOC/T1 and SiO₂/S1) or the median value of the results (other samples) was chosen to be the assigned value. The performance of the laboratories were evaluated by using z scores (Appendices 11 and 12).

The analytical methods are presented in Appendix 7.1. The differences of the results obtained by different analytical methods were rather small (Appendices 7.2 and 7.3).

In particular, the stability of silicate samples were tested (temperature, time). The samples were stable and no significant changes occurred between different storage temperatures during the 2,5 month observation time.

In this comparison test 89 % of the data was regarded to be acceptable when deviation of 10-20 % for a-chlorophyll, SiO₂, TOC and 0,02 ‰ for salinity (95 % confidence level) from the assigned value was accepted. Mostly the standard deviation of the data was smaller than 10 %. 38 % of the participating laboratories used accredited methods. 96 % of their results were accepted. Only 84 % of the results was accepted in the cases, when the laboratories used non-accredited methods.

Keywords

water analyses, water and environmental laboratories, interlaboratory comparison, performance testing, intercalibration

Other information

Series (key title and no.)

Mimeograph series of
the Finnish Environment Institute no 263

ISBN

952-11-1251-4

ISSN

1455-0792

Pages

44

Language

Finnish

Price

Confidentiality

public

Distributed by

Finnish Environment Institute
Tel: (09) 4030 0119
Fax: (09) 4030 0190

Publisher

Finnish Environment Institute
P.O. Box 140
FIN-00251 Helsinki

ISBN 952-11-1251-4
ISSN 1455-0792